

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 7 月 21 日 (21.07.2005)

PCT

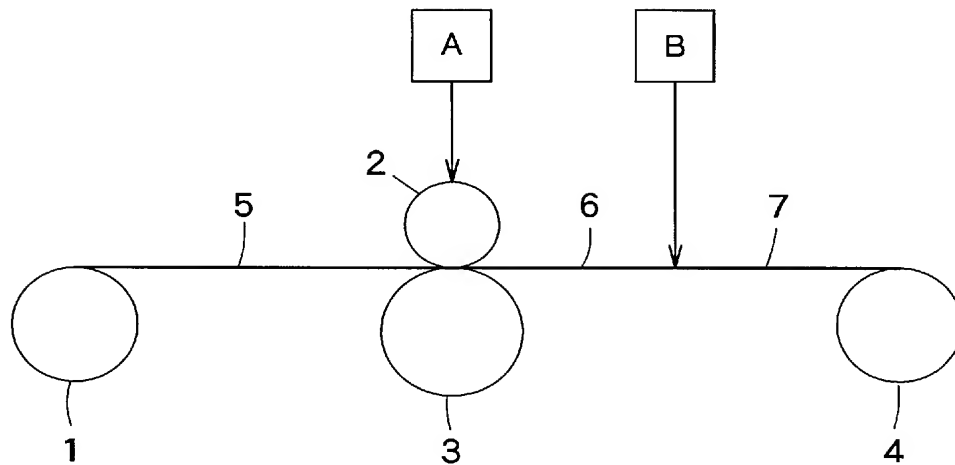
(10) 国際公開番号
WO 2005/065937 A1

- (51) 国際特許分類: **B32B 27/00**, 27/10, 27/30, 27/40, D06N 3/00, D21H 27/00 // C09D 4/02, 5/00, 183/04, 201/00 特願 2004-371162
2004 年 12 月 22 日 (22.12.2004) JP
特願 2004-371430
2004 年 12 月 22 日 (22.12.2004) JP
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/019356 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大日本印刷株式会社 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2004 年 12 月 24 日 (24.12.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (72) 発明者; および
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤森 尚美 (FUJIMORI, Naomi) [JP/JP]; 〒5108530 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP). 世古 敏也 (SEKO, Toshiya) [JP/JP]; 〒5108530 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP). 山田 勝彦 (YAMADA, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒5108530 三重県四日
- (30) 優先権データ:
特願 2003-432621 2003 年 12 月 26 日 (26.12.2003) JP
特願 2004-177446 2004 年 6 月 15 日 (15.06.2004) JP

[続葉有]

(54) Title: EMBOSSED RELEASE PAPER FOR PRODUCTION OF SYNTHETIC LEATHER, SUPPORT THEREOF, SYNTHETIC LEATHER UTILIZING THE RELEASE PAPER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 合成皮革製造用エンボス付き離型紙及びその支持体、ならびにその離型紙を用いた合成皮革及びその製造方法



(57) Abstract: An embossed release paper for production of synthetic leather that has shaping capability, thermal stability and durability, excelling in peeling capability as to two-component curing type PU adhesives, and that is applicable to any of synthetic leathers of PU and PVC and semisynthetic leathers; and a process for producing the same. There is provided an embossed release paper for production of synthetic leather, comprising at least a paper as a support and, superimposed thereon, an ionizing radiation-cured film, the cured film having been subjected to emboss finishing, wherein the ionizing radiation-cured film is one resulting from curing of a coating liquid of specified composition by exposing the same to ionizing radiation.

(57) 要約: 賦型性、耐熱性、耐久性を有し、かつ二液硬化型PU接着剤に対しても剥離性に優れるとともに、PU、PVC、セミ合皮等の合成皮革のいずれにも使用できる合成皮革製造用エンボス付き離型紙およびその製造方法を提供する。少なくとも支持体である紙と、その紙上に設けられた電離放射線硬化膜とを備え、かつ該硬化膜上にエンボス加工が施されてなる合成皮革製造用のエンボス付き離型紙であって、前記電離放射線硬化膜とし

[続葉有]

WO 2005/065937 A1



市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP). 向井 峰夫 (MUKAI, Mineo) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 椎名 徳之 (SHIINA, Noriyuki) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 吉武 賢次, 外(YOSHITAKE, Kenji et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内三丁目 2 番 3 号 富士ビル 3 2 3 号 協和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,

SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

合成皮革製造用エンボス付き離型紙及びその支持体、ならびにその離型紙を用いた合成皮革及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、合成皮革製造用エンボス付き離型紙及びその支持体、ならびにその離型紙を用いた合成皮革及びその製造方法に関する。更に詳細には、特定組成の電離放射線硬化性のコーティング材料を用いたエンボス付き離型紙に関する。

背景技術

[0002] 従来、合成皮革の工程離型紙としてエンボス付きの離型紙が用いられている。また、合成皮革の素材としては、ポリウレタン(以下、PUと略す)、塩化ビニル(以下、PVCと略す)、PUとPVCとの組み合わせなどが知られている。

[0003] PUレザーの製造方法として、例えば、離型紙上にペースト状の表皮層用PU樹脂を塗工し、90～140℃の温度で乾燥、固化させた後、二液硬化型PU系接着剤で基布と貼り合わせて、40～70℃の熟成室内で2～3日反応させた後に、離型紙を剥がしてPUレザーを製造する方法がある。これらのPU樹脂は、一般的に有機溶剤溶解タイプが使用されているが、最近は環境問題から水性タイプも使われるようになってきている。その場合、150～180℃の高温で乾燥を行うこともある。

[0004] また、PVCレザーの製造方法として、離型紙上にPVCゾルを塗工し、200～250℃で加熱、ゲル化させた後、PVC発泡層を形成して基布と貼り合わせ、その後、離型紙を剥がしてPVCレザーを製造する方法がある。

[0005] 更に、PUとPVCとを組み合わせたレザー(セミ合皮ともいう)の製造方法として、離型紙上にペースト状の表皮層用PU樹脂を塗工し、乾燥、固化させた後、PVC発泡層を基布と貼り合わせ、その後、離型紙を剥す方法がある。

更にこれらの合成皮革を天然皮に貼り合せたスプリットレザーも知られている。

[0006] PVCレザーやセミ合皮の製造においては、シリコーン樹脂をコーティングし、さらにエンボス加工により凹凸柄が入れられた離型紙が通常用いられている。しかしながら、PVCの製膜温度が比較的高温であるため、エンボス賦型性が悪く、艶ムラも起き易

いといった欠点があり、離型紙を繰返して使用することが困難であった。

- [0007] これに対し、PUレザーの製造においては、PUの製膜温度がPVCと比較して低温であるため、ポリプロピレンや4-メチル-1-ペンテン等の熱可塑性樹脂を押出しコーティングして、それにエンボス加工を施した離型紙が用いられる。PUレザー用の離型紙は、エンボス賦型性に優れ、二液硬化型PUを用いた合成皮革の製造における剥離性も良好であり、繰返しの使用にも優れる。しかしながら、離型紙が熱可塑性樹脂で構成されるため、耐熱性に劣り、PVCレザー製造用に用いることができないといった問題があった。
- [0008] このような問題から、熱可塑性樹脂を押出しコーティングした離型紙は、PVCレザー、セミ合皮用には一部でしか使われておらず、PVCレザー、PUレザーの両方に使用できる離型紙はなかった。
- [0009] 近年、エンボス賦型性に優れ且つ耐熱性にも優れる、イソデシルアクリレートのような電子線硬化性樹脂を用いた離型紙が、PU、PVCのいずれにも使用されるようになってきている(特公昭63-2780号公報)。上記のエンボス付き離型紙は、電子線照射硬化性アクリレート系塗料組成物をエンボス加工したアルミニウム板に塗布し、その塗布面に、顔料/バインダーからなるベース被覆が施された紙ウェブを押圧し、その紙ウェブの層を通して塗布面に電子線を照射して前記塗料組成物の塗膜を硬化させ、次いでアルミニウム板を剥離することにより得られる。
- [0010] しかしながら、上記離型紙は、エンボス再現性に優れるという利点を有するものの、二液硬化型PUに使われる硬化剤のイソシアネートが離型紙表面の電子線硬化性樹脂と反応して、離型紙の剥離が困難となる、という欠点がある。
- [0011] また、電子線照射により紙の強度劣化が起き、離型紙の耐熱性や耐久性が低下するため、合成皮革製造時に高温の乾燥炉内で離型紙に張力がかかると、離型紙が破断してしまい繰返し使用できないといった問題もあった。
- [0012] またさらに、電子線硬化性樹脂の塗工量も $40\sim 150\text{g}/\text{m}^2$ と多いため、離型紙の製造コストも非常に高いものであった。
- [0013] また、電離放射線の照射により硬化する、エポキシアクリレート樹脂のようなエチレン性不飽和結合を有する化合物を主成分とする樹脂を用いた離型紙も提案されてい

る(特公昭64-10626号公報)。上記のエンボス付き離型紙は、エチレン性不飽和結合を有する化合物を主成分として含むコーティング材料を紙の片面に塗布して、未硬化のコート層を形成し、そのコート層表面にエンボス加工を行い、その後、そのエンボス加工されたコート層に電子線又は紫外線を照射してコート層を硬化させることにより得られる。

[0014] しかしながら、上記と同様に、二液硬化型PU材料を剥離することが容易ではなく、未だ実用化には至っていないのが現状である。

[0015] さらに、上記の問題、すなわち、離型紙の耐熱性、二液硬化型PUを用いた場合の剥離性を改善するために、アクリロイル基を有するシリコーン樹脂を用いる方法も提案されている(特開平5-269931号公報、特開2001-62958号公報等)。上記特開平5-269931号公報に開示されたエンボス付き離型紙は、クレーコート層を有する紙からなる支持体上に電離放射線硬化性樹脂層を設け、この電離放射線硬化性樹脂層上にアクリロイル基を含有するシリコーン樹脂層を塗布し、その表面にエンボス加工を施した後、紫外線または電子線を照射して、電離放射線硬化性樹脂層及びシリコーン樹脂層を硬化させて離型紙を得るものである。

[0016] しかしながら、樹脂原料が高価であるばかりでなく剥離性や加工性に劣り、未だ実用に至っていない。

[0017] また、特公昭64-10626号公報や特開平5-269931号公報に開示されたエンボス付き離型紙のように、支持体上に未硬化の電離放射線硬化性樹脂層を設けて、その表面にエンボス加工を施した後、電離放射線硬化性樹脂層を硬化させるタイプの離型紙においては、硬化後の電離放射線硬化性樹脂層の表面形態が、エンボス加工前の未硬化の電離放射線硬化性樹脂層の表面形態に影響を受けるため、光沢感のある風合いを有するような合成皮革を得るための離型紙とするためには、エンボス加工前の未硬化の電離放射線硬化性樹脂層の表面形態が適当でなければならない。

[0018] しかしながら、紙を支持体として用いた離型紙においては、紙の繊維の凹凸が、未硬化の電離放射線硬化性樹脂層の表面にも影響を及ぼすため、光沢感のある風合いを有するような合成皮革を得ることが困難であるといった問題もあった。また、合成

皮革製造時に高温の乾燥炉内で離型紙に張力がかかると、耐熱性の低い支持体を用いた離型紙では破断してしまい繰返し使用できないといった問題もあった。

発明の概要

- [0019] 本発明者らは、特定の電離放射線硬化性樹脂を使用することにより、賦型性、耐熱性、耐久性を有し、かつ二液硬化型PU接着剤に対しても剥離性に優れる合成皮革製造用エンボス付き離型紙が得られる、との知見を得た。
- [0020] また、このような離型紙はPU、PVC、セミ合皮等の合成皮革のいずれにも使用できるとの知見を得た。
- [0021] さらに、特定の材料からなる支持体を離型紙に使用することにより、PU、PVC、セミ合皮等の合成皮革のいずれにも使用でき、賦型性、耐熱性、耐久性を有し、かつ、光沢感のある風合いを有する合成皮革を得られるとの知見を得た。
- [0022] またさらに、離型紙のシリコーン化合物の含有量を調整することにより、繰返し合成皮革の製造に使用しても、優れた剥離性が維持される、との知見を得た。本発明はかかる知見によるものである。
- [0023] 従って、本発明の第一の目的は、賦型性、耐熱性、耐久性を有し、かつ二液硬化型PU接着剤に対しても剥離性に優れるとともに、PU、PVC、セミ合皮等の合成皮革のいずれにも使用できる合成皮革製造用エンボス付き離型紙およびその製造方法を提供することにある。
- [0024] また、本発明の第二の目的は、繰返し離型紙を使用して合成皮革を製造した場合であっても離型性や加工性に優れ、安価に合成皮革を得られるエンボス付き離型紙およびその製造方法を提供することにある。
- [0025] また、本発明の第三の目的は、PU、PVC、セミ合皮等の合成皮革のいずれにも使用でき、賦型性、耐熱性、耐久性を有し、かつ、光沢感のある風合いを有する合成皮革が得られるエンボス付き離型紙に使用される支持体を提供することにある。
- [0026] そして、本発明の第一の態様としての合成皮革製造用のエンボス付き離型紙は、少なくとも支持体である紙と、その紙上に設けられた電離放射線硬化膜とを備え、かつ該硬化膜上にエンボス加工が施されてなる合成皮革製造用のエンボス付き離型紙であって、

前記電離放射線硬化膜が、

イソシアネート化合物と、(メタ)アクリロイル基を有し且つイソシアネート化合物と反応し得る(メタ)アクリル化合物とからなる反応生成物、または

イソシアネート化合物と、(メタ)アクリロイル基を有し且つイソシアネート化合物と反応し得る(メタ)アクリル化合物と、(メタ)アクリロイル基を有さず且つイソシアネート基と反応し得る化合物とからなる反応生成物、

を含んでなる、軟化点が40℃以上の電離放射線硬化性組成物を少なくとも含んでなるコーティング液を電離放射線の照射により硬化させたものであることを特徴とする。

[0027] また、本発明の第二の態様としての上記合成皮革製造用のエンボス付き離型紙を製造する方法は、コーティング液を、乾燥後の塗工量が1〜40g/m²となるように支持体表面に塗工して塗膜を形成する工程、

前記塗膜の溶剤を蒸発乾燥させる工程、

前記乾燥塗膜に、または前記支持体と乾燥塗膜とを同時に、エンボス加工を施す工程、前記塗膜に電離放射線を照射して、電離放射線硬化膜を形成する工程、を含んでなり、

前記コーティング液が、

イソシアネート化合物と、(メタ)アクリロイル基を有し且つイソシアネート化合物と反応し得る(メタ)アクリル化合物とからなる反応生成物、または

イソシアネート化合物と、(メタ)アクリロイル基を有し且つイソシアネート化合物と反応し得る(メタ)アクリル化合物と、(メタ)アクリロイル基を有さず且つイソシアネート基と反応し得る化合物とからなる反応生成物、

を含んでなる、軟化点が40℃以上の電離放射線硬化性組成物を少なくとも含んでなり、

コーティング液中の固形分100重量部に対して、10〜1000重量部の溶剤で希釈されたものである、ことを特徴とする。

[0028] さらに、本発明の第三の態様としてのエンボス付き離型紙を用いた合成皮革の製造方法は、前記エンボス加工が施された電離放射線硬化膜上にポリウレタン樹脂組成物を塗布し、加熱乾燥して表皮層を形成する工程、

前記表皮層上に、接着剤を介して基布を貼り合わせて、合成皮革層を形成する工程、および

前記合成皮革層から前記離型紙を剥離する工程、
を含んでなることを特徴とする。

[0029] またさらに、本発明の第四の態様としての合成皮革は、上記エンボス付き離型紙を用いて製造された合成皮革であって、離型紙を剥離して得られた合成皮革の剥離表面の、シリコーン由来のケイ素存在割合が20%以下であることを特徴とする。

[0030] また、本発明の第五の態様としての支持体は、片面にクレーコート層を有する原紙からなる、合成皮革製造用エンボス付き離型紙に使用される支持体であって、

前記原紙が、230℃において3分間放置後のJIS P8113に準拠した測定方法による引張り強さが、少なくとも縦方向で10kN/m以上に維持され、かつ、230℃において3分間放置後のJIS P8116に準拠した測定方法による引裂き強さが、縦、横方向共に500mN以上に維持されるような耐熱性を有し、かつ

前記クレーコート層が、JIS P8119に準拠した測定方法による平滑度100秒以上を有し、前記原紙のパルプ繊維による表面凹凸が吸収されるように形成されてなる、ことを特徴とする。

[0031] 本発明の第一ないし第三の態様によれば、賦型性、耐熱性、耐久性を有し、かつ二液硬化型PU接着剤に対しても剥離性に優れるとともに、PU、PVC、セミ合皮等の合成皮革のいずれにも使用できる合成皮革製造用エンボス付き離型紙を実現できる。

[0032] また、本発明の第四の態様によれば、繰返し離型紙を使用して合成皮革を製造した場合であっても離型性や加工性に優れ、安価に合成皮革を得られるエンボス付き離型紙を実現できる。

[0033] さらに、本発明の第五の態様によれば、PU、PVC、セミ合皮等の合成皮革のいずれにも使用でき、賦型性、耐熱性、耐久性を有し、かつ、光沢感のある風合いを有する合成皮革が得られるエンボス付き離型紙に使用される支持体を実現できる。

図面の簡単な説明

[0034] [図1]本発明の合成皮革製造用エンボス付き離型紙の製造工程の一例を示す図で

ある。

[図2]本発明の合成皮革製造用エンボス付き離型紙の支持体の断面図である。

[図3]本発明の合成皮革製造用エンボス付き離型紙の断面図である。

発明の具体的説明

[0035] (1) 合成皮革製造用のエンボス付き離型紙およびその製造方法

本発明によるエンボス付き離型紙は、少なくとも支持体である紙と、その紙上に設けられた電離放射線硬化膜とを備え、かつ該硬化膜上にエンボス加工が施されてなる合成皮革製造用のエンボス付き離型紙であって、前記電離放射線硬化膜がコーティング液を電離放射線の照射により硬化させたものである。このコーティング液について先ず説明する。

[0036] コーティング液

本発明に用いられるコーティング液は、イソシアネート化合物と、(メタ)アクリロイル基を有し且つイソシアネート化合物と反応し得る(メタ)アクリル化合物とからなる反応生成物、または

イソシアネート化合物と、(メタ)アクリロイル基を有し且つイソシアネート化合物と反応し得る(メタ)アクリル化合物と、(メタ)アクリロイル基を有さず且つイソシアネート基と反応し得る化合物とからなる反応生成物を含んでなる、軟化点が40℃以上の電離放射線硬化性組成物を含有する組成物である。

[0037] なお、本明細書において(メタ)アクリロイル基とはアクリロイル基及び／又はメタクリロイル基を意味し、(メタ)アクリル化合物とはアクリル化合物及び／又はメタクリル化合物を意味し、(メタ)アクリレートとはアクリレート及び／又はメタクリレートを意味し、(メタ)アクリル酸とはアクリル酸及び／又はメタクリル酸を意味する。

[0038] 本発明で用いるイソシアネート化合物とは、少なくとも1個のイソシアネート基を有する化合物であり、好ましくは2個以上のイソシアネート基を有する化合物である。例えば、フェニルイソシアネート、キシリルイソシアネート、ナフチルイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンメチルエステルジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族イソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)等の脂環族イソシアネート、ト

リレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレン-1, 5'-ジイソシアネート等の芳香族イソシアネート、さらには、トリレンジイソシアネートの三量体や、トリレンジイソシアネートと活性水素化合物、例えばトリメチロールプロパンとの3:1(モル比)の反応生成物などを用いることができる。

[0039] また、好ましくは非芳香族性炭化水素環に結合したイソシアネート基を有する化合物、いわゆる脂環式イソシアネート化合物の三量体や活性水素化合物との反応生成物などを用いる。脂環式イソシアネート化合物としては、市場で入手し易いイソホロンジイソシアネートを用いるのが好ましいが、水添トリレンジイソシアネート、水添キシレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネートなどを用いることもできる。

[0040] イソホロンジイソシアネートの三量体や、イソホロンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの3:1(モル比)の反応生成物は、本発明で用いるイソシアネート化合物として好ましく、中でもイソホロンジイソシアネートの三量体は更に好ましい。イソシアネート化合物はいくつか併用してもよい。

[0041] (メタ)アクリロイル基を有し、且つイソシアネート化合物と反応し得る(メタ)アクリル化合物としては、水酸基及び／又はカルボキシル基を有する(メタ)アクリル化合物が挙げられる。以下、「(メタ)アクリロイル基を有し且つイソシアネート化合物と反応し得る(メタ)アクリル化合物」を「特定(メタ)アクリル化合物」と略称することがある。

[0042] イソシアネート化合物と、水酸基を有する特定(メタ)アクリル化合物との反応生成物は通常「ウレタンアクリレート」と呼称される。また、イソシアネート化合物と、カルボキシル基を有する特定(メタ)アクリル化合物との反応生成物は、アミド基を介して重合性の(メタ)アクリロイル基が結合した構造の化合物となる。以下、これらにつき説明する。

[0043] 水酸基を有する特定(メタ)アクリル化合物としては、(メタ)アクリル酸とポリヒドロキシ化合物との反応生成物であるヒドロキシエステルが代表的な化合物である。更にはこのヒドロキシエステルの水酸基に、エチレンオキサイドやプロピレンオキサイド、カプロラクトン等を付加させた化合物などが挙げられる。更にはこのヒドロキシエステルの水酸基の一部をモノカルボン酸によりエステル化した化合物も挙げられる。

[0044] そのいくつかを例示すると、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(

メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等のヒドロキシ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸ジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、更にはこれらのカプロラクトン付加物、エチレンオキシド付加物、プロピレンオキシド付加物、エチレンオキシド・プロピレンオキシド付加物などが挙げられる。

[0045] また、エポキシアクリレートの水酸基を利用することもできる。具体的な化合物としては、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル等の1分子中に2個のエポキシを有する化合物とアクリル酸とを反応させて得られるエポキシアクリレートを挙げることができる。これらの成分は、1分子中に2個の(メタ)アクリロイル基を有するので架橋密度を向上させる作用もある。

[0046] カルボキシル基を有する特定(メタ)アクリル化合物としては、(メタ)アクリル酸そのものや、上記のヒドロキシ(メタ)アクリレートに、カルボン酸無水物、例えば、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸などを反応させた化合物などが挙げられる。

[0047] そのいくつかを例示すると、ペンタエリスリトールトリアクリレートコハク酸モノエステル、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートコハク酸モノエステル、ペンタエリスリトールトリアクリレートマレイン酸モノエステル、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートマレイン酸モノエステル、ペンタエリスリトールトリアクリレートフタル酸モノエステル、ジペンタエリスリトールトリアクリレートフタル酸モノエステル、ペンタエリスリトールトリアクリレートテトラヒドロフタル酸モノエステル、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートテトラヒドロフタル酸モノエステル等が挙げられる。

[0048] イソシアネート化合物と特定(メタ)アクリル化合物との反応に際しては、イソシアネート化合物と反応し得る他の活性水素化合物を併用することもできる。即ち、(メタ)アクリロイル基を有さず、且つイソシアネート基と反応し得る化合物を併用してもよい。

- [0049] このような活性水素化合物を目的に応じて選択し併用すると、得られる硬化性組成物の軟化点が高くなったり、最終的に得られる硬化塗膜の可撓性が増加する。このような活性水素含有化合物としては通常は水酸基含有化合物が用いられるが、アミノ基含有化合物やカルボキシル基含有化合物などを用いることもできる。
- [0050] 水酸基含有化合物としては、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、2-ヒドロキシエチル-1, 6-ヘキサンジオール、1, 2, 4-ブタントリオール、エリスリトール、ソルビトール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等の3個以上の水酸基を有する多価アルコール類;エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2-プロピル-1, 3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 3, 5-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール等の脂肪族グリコール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等の脂環族グリコール、キシリレングリコール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン等の芳香族グリコールなどが用いられる。
- [0051] また、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリアクリルポリオール等の高分子量ポリオールを用いることもできる。ポリエーテルポリオールとしては、ビスフェノールAやエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール等のグリコール類、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の3個以上の水酸基を有するポリオール類、或いは、エチレンジアミン、トルエンジアミン等のポリアミン類に、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加重合させたもの及びテトラヒドロフランを開環重合して得られるポリテトラメチレンエー

テルグリコール等が挙げられる。

[0052] ポリエステルポリオールとしては、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、フタル酸等のジカルボン酸、又はトリメリット酸、ピロメリット酸等のトリもしくはテトラカルボン酸などのカルボン酸類と、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 2-ジエチルプロパンジオール、2-エチル-2-ブチルプロパンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等のジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン等のトリオール、又はビスフェノールA、ビスフェノールF等の芳香族系ポリヒドロキシ化合物との重縮合反応によって得られるものが挙げられる。

[0053] ポリエーテルエステルポリオールとしては、ポリエステルグリコールにアルキレンオキシドを反応させたものや、エーテル基含有ジオール又はそれと他のグリコールとの混合物に、前記のジカルボン酸又はそれらの無水物を反応させたもの、例えばポリ(ポリテトラメチレンエーテル)アジペートなどが挙げられる。ポリカーボネートポリオールとしては、多価アルコールとジメチル、ジエチル等のジアルキルカーボネートの脱アルコール縮合反応、多価アルコールとジフェニルカーボネートの脱フェノール縮合反応、多価アルコールとエチレンカーボネートの脱エチレングリコール縮合反応等で得られるポリカーボネートポリオールが挙げられる。この縮合反応に使用される多価アルコールとしては、例えば、1, 6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 2-ジエチルプロパンジオール、2-エチル-2-ブチルプロパンジオール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族ジオール、あるいは、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等の脂環族ジオールを挙げることができる。

[0054] また、アミノ基含有化合物(アミン化合物)としては、ヘキサメチレンジアミン、キシレンジアミン、イソホロンジアミン、N, N-ジメチルエチレンジアミン等が挙げられる。また、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアミノアルコールも活性水素含有化合物として用いることができる。

- [0055] また、カルボキシル基含有化合物(有機カルボン酸)としては、ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸、アジピン酸、セバチン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等が挙げられる。
- [0056] これらの特定(メタ)アクリル化合物以外の活性水素化合物は、イソシアネート化合物と特定(メタ)アクリル化合物との反応生成物の特性を損わないように、特定(メタ)アクリル化合物の反応性基に対する活性水素化合物の反応性基のモル比が50%以下、特に40%以下となるように用いるのが好ましい。
- [0057] イソシアネート化合物と特定(メタ)アクリル化合物との反応は、好ましくは溶媒を用いて行う。溶媒を用いることにより反応の制御が容易となり、かつ反応生成物の粘度を調節できる。溶媒としてはこの種の反応に常用の不活性溶媒、たとえばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル等のエステル系溶媒、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート等のグリコールエーテルエステル系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、N-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒などが用いられる。
- [0058] 反応は反応生成液中における反応生成物の濃度が30〜80重量%となるように溶媒に反応原料を加え、必要であれば反応原料に対して0.01〜0.1重量%の有機錫系触媒の存在下で50〜80℃で反応させればよい。イソシアネート化合物と特定(メタ)アクリル化合物及び場合により併用される他の活性水素化合物との仕込比率は、イソシアネート化合物のイソシアネート基1モルに対し、これと反応し得る特定(メタ)アクリル化合物及び他の活性水素化合物の官能基が0.5モル以上、特に1モル以上となるようにするのが好ましい。反応時間は通常3〜8時間程度であるが、分析により反応生成液中のイソシアネート基の含有量を追跡し、これが目標値に達した時点で反応を停止させるのが好ましい。
- [0059] 本発明の電離放射線硬化性組成物としては、このようにして調製されたイソシアネート化合物と特定(メタ)アクリル化合物との反応生成物であって、軟化点が40℃以

上のものを用いる。電離放射線硬化性組成物の軟化点は、好ましくは50℃以上、さらに好ましくは60℃以上である。電離放射線硬化性組成物の軟化点が40℃より低いと、硬化前の塗膜にブロッキングを生じたり、エンボス賦型性が不良となる。

- [0060] なお、本発明に規定する軟化点とは、反応生成物から溶媒を除いたものについて、下記条件により測定されたものを意味する。

使用機器:レオメトリックス社製 ARES-2KFRTNI

測定モード:動的粘弾性の温度依存性試験、25mmパラレルプレート

測定温度範囲:-50〜150℃

振動周波数:1rad/秒

上記の条件において測定した場合の、熔融粘度が5000Pa・秒となる温度を軟化点と定義する。

- [0061] また、本発明の電離放射線硬化性組成物中の(メタ)アクリル基は、オレフィン性二重結合($-C=C-$)の分子量を24と計算して、5重量%以上が好ましく、さらに好ましくは10重量%以上である。(メタ)アクリル基含有量が少ないと、電離放射線硬化後の架橋密度が低下し、耐溶剤性、耐熱性等が不足し、剥離不良、塩ビ製膜時の賦型ダレなどが発生する。

- [0062] なお、オレフィン性二重結合の含有量は、IR、NMR等により測定されるものであるが、製造工程が既知の場合は仕込み量から計算によっても求められる。

- [0063] 本発明で用いられるコーティング液は、上記の成分に加え、電離放射線硬化膜表面に剥離性を付与するためにシリコン化合物を含んでなることが好ましい。本発明においては、下記に説明するように、電離放射線硬化膜を二層以上の構成とした場合には、シリコン化合物を含まない層を設けてもよい。

- [0064] 本発明においては、電離放射線硬化膜表面(即ち、合成皮革との剥離面)の、シリコン由来のケイ素存在割合が5〜30%であり、かつ、離型紙を使用して合成皮革を製造する工程を5回繰返したときの、前記電離放射線硬化膜表面のシリコン由来のケイ素存在割合が5%以上であることが好ましい。なお、本明細書において、「シリコン由来のケイ素存在割合」とは、X線光電子分光分析(以下、XPSという)分析により離型紙表面から検出された原子のうち、ケイ素原子のAtomic%(ただし、水素

原子は無視する)を意味する。電離放射線硬化膜表面のケイ素存在割合を5〜30%とすることにより、合成皮革の製造に使用しても優れた剥離性を維持することができる。また、本発明の離型紙を使用して合成皮革を製造する工程を5回繰返したときの、前記電離放射線硬化膜表面のシリコン由来のケイ素存在割合が5%以上であれば、繰返し離型紙を使用して合成皮革を製造しても、離型紙の剥離性が十分維持できることが判明した。

- [0065] 電離放射線硬化性組成物を含むコーティング液中におけるシリコン化合物の含有量は、20重量%以下、好ましくは0.5〜20重量%、さらに好ましくは1〜15重量%である。シリコン化合物が20重量%より多いと塗膜がべとついたり、コストが高くなったりし、0.5重量%より少ないと剥離性の改良効果が充分ではない。
- [0066] 本発明で用いるシリコン化合物は、反応性であっても非反応性であってもよい。反応性シリコン化合物としては、(メタ)アクリロイル変性、ビニル変性、アミノ変性、メルカプト変性、エポキシ変性、カルボキシル変性、フェノール変性、アルコール変性のシリコン化合物が挙げられる。
- [0067] 具体的な化合物としては、(メタ)アクリロイル変性シリコンとしては、X-22-164B、X-22-164C(信越化学工業社製)、FM-0711, FM-0721, FM0725(チッソ社製)、ビニル変性シリコンとしては、XF40-A1987(東芝シリコン社製)、アミノ変性シリコンとしては、TSF4700, TSF4702, TSF4705(東芝シリコン社製)、X-22-161AS, KF393, KF864(信越化学工業社製)、BY16-208, SF8417(東レ・ダウコーニング・シリコン社製)、メルカプト変性シリコンとしては、X-22-167B, KF-2001(信越化学工業社製)、エポキシ変性シリコンとしては、YF3965, TSF4730(東芝シリコン社製)、KF105, X-22-169AS(信越化学工業社製)、SF8421, SF8413(東レ・ダウコーニング・シリコン社製)、カルボキシル変性シリコンとしては、TSF4770, XF-A9248(東芝シリコン社製)、X-22-162A、X-22-3701E(信越化学工業社製)、SF8418, BY16-750(東レ・ダウコーニング・シリコン社製)、フェノール変性シリコンとしては、X-22-165B(信越化学工業社製)、BY16-752, BY16-150C(東レ・ダウコーニング・シリコン社製)、アルコール変性シリコンとしては、TSF4750, TSF4751(東芝シリコン社製)、BY16

ー848、BY16-201(東レ・ダウコーニング・シリコン社製)、FM-4411、FM-4425、FM-0411、FM-0425、FM-DA21(チッソ社製)等が挙げられる。

[0068] また、これらの反応性シリコンを用いて合成したシリコン化合物を用いても良い。合成したシリコン化合物にはさらに反応性基を有していてもよいし、有していなくてもよい。反応性シリコンを用いて合成するシリコン化合物としては、(メタ)アクリロイル変性シリコンを用いたシリコン変性(メタ)アクリルポリマーおよびシリコン変性(メタ)アクリレート、エポキシ変性シリコンを用いたシリコン変性エポキシアクリレート、アルコール変性シリコンを用いたシリコン変性ウレタンポリマーやシリコン変性ウレタンアクリレート等が挙げられる。中でもシリコン変性ウレタンアクリレートが特に好ましい。

[0069] 非反応性シリコン化合物としては、上記の反応性基を有しないシリコン化合物が挙げられる。具体的な化合物としては、ジメチルポリシロキサンとしてはTSF451、YF3800(東芝シリコン社製)、KF96A(信越化学工業社製)、SH200(東レ・ダウコーニング・シリコン社製)、メチルフェニルポリシロキサンとしてはTSF433、TSF434(東芝シリコン社製)、SH510、SH702(東レ・ダウコーニング・シリコン社製)、ポリエーテル変性シリコンとしてはTSF4440、TSF4445(東芝シリコン社製)、KF-351、KF-353(信越化学工業社製)、SH3746、SH3748(東レ・ダウコーニング・シリコン社製)、SS-2803、SS-2801(日本ユニカー社製)等が挙げられる。

[0070] これらのシリコン化合物は、単独で用いても二種類以上用いてもよく、反応性、非反応性のものを両方用いてもよい。また他成分との相溶性等の観点から、シリコン化合物は芳香族、脂環族、イソシアヌル酸骨格等の環構造を有するものが好ましい。環構造を有するシリコン化合物としては、フェニル基を側鎖に導入したメチルフェニルシリコン等のシリコン化合物や、反応性シリコンを用いて環構造を導入する方法も挙げられる。反応性シリコンを用いて環構造を導入する方法としては、(メタ)アクリロイル変性シリコンとスチレンを共重合してフェニル基を導入したシリコン化合物、シリコン変性ウレタンポリマーやシリコン変性ウレタンアクリレートにジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、イソホロンジイソシア

ネートの単量体やその三量体等を用いて環構造を導入したシリコーン化合物等が挙げられる。これらの環構造を有するシリコーン化合物は、さらに反応性基を有していてもよいし、有していなくてもよい。

[0071] 本発明においては、電離放射線硬化膜層を二層以上にすることにより、ピンホールがさらに少なくなるので、二層以上にすることが好ましい。二層以上の各層の少なくとも一層以上にシリコーン化合物が0.5〜20重量%含まれてなることが好ましい。また、支持体側とは反対側に配置される最上層(すなわち、合成皮革の剥離面)にシリコーン化合物が0.5〜20重量%含まれてなることがより好ましい。このように、最上層面にシリコーン化合物を含むことにより、剥離性を向上させることができ、また、繰返し離型紙を使用して合成皮革を製造しても、離型紙の剥離性が十分維持できる。なお、電離放射線硬化膜を複数層で構成する場合には、最上層以外の層は、シリコーン化合物を含んでなくとも良い。

[0072] 本発明で用いられるコーティング液は、シリコーン化合物に加え、反応生成物の硬化特性を改質するために、任意成分として、造膜性を有する樹脂や無機顔料などを含有させてもよい。

[0073] この場合、最下層に無機顔料を0.5〜50重量%、特に1〜10重量%含有するとさらに好ましい。これに用いる無機顔料としては、タルク、カオリン、シリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化亜鉛などが挙げられる。

[0074] より好ましい態様としては、支持体側に配置される最下層に無機顔料が0.5〜50重量%含まれ、支持体側とは反対側に配置される最上層にシリコーン化合物が0.5〜20重量%含まれてなるものである。このように、無機顔料を支持体側の層に、そして、シリコーン化合物を支持体側とは反対の層(合成皮革の剥離面側の層)に含有させることにより、優れた剥離性を付与できる。この理由は定かではないが、例えば、無機顔料とシリコーン化合物とを同一の電離放射線硬化膜層中に含有させた場合、コーティング液の塗布条件によってはシリコーン化合物が無機顔料により影響を受けることがある(例えば、無機顔料へのシリコーン化合物の吸着等)からである。なお、例えば離型紙の表面にマット感を付与する等の意匠効果を重視する場合は、支持体側とは反対側に配置される最上層に無機顔料を添加してもよい。

- [0075] 造膜性を有する樹脂としては、メタクリル樹脂、塩素化ポリプロピレン、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタールなどを用いることができる。また、これらの造膜性を有する樹脂は、反応性基を有していてもよいし、有していなくてもよい。反応性基としては、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、アミノ基、メルカプト基、エポキシ基、カルボキシ基、フェノール基、ヒドロキシ基等が挙げられる。基材への密着性、製膜性などからメタクリル樹脂が好ましいが、エンボス加工性の観点からガラス転移温度(Tg)が40℃以上のメタクリル樹脂が好ましく、さらにはTgが50℃以上であることが好ましく、通常のメタクリル系化合物の他に無水マレイン酸、メタクリル酸、スチレン、ヒドロキシエチルメタクリレート、マレイミド基含有メタクリレート、イソボルニル基含有メタクリレート等を共重合成分として使用することもできる。
- [0076] 造膜性を有する樹脂の使用量は、コーティング液中の含有量として通常70重量%以下、好ましくは1〜70重量%、さらに好ましくは20〜60重量%である。造膜性を有する樹脂が70重量%を超える場合、すなわち電離放射線硬化性組成物が30重量%より少ないと電離放射線硬化後の耐熱性が不十分となる。造膜性を有する樹脂を適量配合することにより、基材への密着性、造膜性等が改良される効果がある。
- [0077] 更に、コーティング液には、上述の造膜性を有する樹脂やシリコン化合物に加えて、或いはそれらの代わりに、反応性モノマー、反応性オリゴマー、顔料、光重合開始剤、重合禁止剤、着色剤、界面活性剤などを含有させてもよい。
- [0078] 反応性モノマーとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどを用いるのが好ましい。
- [0079] 反応性オリゴマーとしては、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレートなどを用いるのが好ましい。
- [0080] 光重合開始剤としては、ベンゾインエチルエーテル、アセトフェノン、ジエトキシアセ

トフェノン、ベンジルジメチルケタール、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾフェノン、p-クロロベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、N, N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントンなどを用いるのが好ましい。

- [0081] また、塗工しやすい粘度になるように、適宜溶媒を加えて塗工する。溶媒としては、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル等のエステル系溶媒、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート等のグリコールエーテルエステル系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、N-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒などが用いられる。

[0082] 電離放射線硬化膜

本発明の離型紙を構成する電離放射線硬化膜は、上記のコーティング液を塗工して、硬化させることにより形成される。コーティング液は、固形分100重量部に対して通常10～1000重量部の溶剤で希釈したものを使用できる。溶剤の希釈により塗工に適正な粘度、例えば、25℃において10～3000mPa・秒の粘度を付与するとともに、これを乾燥する工程においてシリコン化合物の適正な表面への移行を可能にする。

- [0083] コーティング液の塗工方式としては、ダイレクトグラビアコート、リバースグラビアコート、グラビアオフセットコート、マイクログラビアコート、ダイレクトロールコート、リバースロールコート、カーテンコート、ナイフコート、エアナイフコート、バーコート、ダイコート、スプレーコートなどの公知の方法が用いられ、紙基材に塗工後、乾燥炉で溶剤を蒸発させて塗膜を形成させる。

- [0084] コーティング液は、溶剤蒸発後の乾燥重量で1～40g/m²、好ましくは5～20g/m²となるように塗工すれば良好なエンボス賦型性が得られる。

- [0085] また、電離放射線硬化膜層は二層以上にすることが好ましく、二層以上とすること

により、ピンホールがさらに少なくなる。電離放射線硬化膜層を二層以上とする場合は、最下層の電離放射線硬化膜層に、無機顔料を0.5〜50重量%、特に1〜10重量%含有するのが好ましい。無機顔料としては、タルク、カオリン、シリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化亜鉛等を好適に使用できる。

[0086] また、電離放射線硬化膜層には、シリコン化合物を含有していても良い。その場合、電離放射線硬化膜層の最上層のみにシリコン化合物が含まれても良く、また、各層に含まれていてもよい。

[0087] 上記コーティング液を支持体に塗工し、乾燥した塗膜はタックフリーであるため、乾燥後は紙基材ごとブロッキングせずに巻き取ることができ、後加工のエンボスはオフラインで施すことができる。さらにエンボスロール温度とコーティング液の軟化温度を適当に設定することにより、コーティング液がエンボスロールへ付着することなく、良好な賦型性が得られる。

[0088] エンボス加工は、凹凸模様を有する金属エンボスロールを転写し賦型する方法が一般的であるが、ベルト式、平版式のプレス装置を用いても良い。エンボスロールを用いる場合、エンボスロールの雄型に対して、バックアップロールを雌型とする両面エンボスと、バックアップロールには凹凸のない片面エンボスがある。

[0089] コーティング液が塗工された支持体上に、これらのエンボス装置を用いて賦型を行う際には、コーティング液の温度が50〜150℃になるように加熱する。この温度は、コーティング液に含まれる電離放射線硬化性組成物の軟化点より高く、かつ樹脂が熔融する温度より低い範囲であることが好ましい。加熱方式は、通常エンボスロールに蒸気を通すなどしてロール自体を加熱させるが、エンボス直前で前もってコーティング液を加熱させるプレヒート方式も可能である。

[0090] 上記の良好なタックフリー性、賦型性を得るために、電離放射線硬化性組成物の軟化点は、先に述べた通り、40℃以上、好ましくは50℃以上である。軟化点が40℃未満であると、タックフリー性、賦型性が不十分となる。

[0091] エンボス賦型後、硬化性塗膜の側から紫外線あるいは電子線を照射し、コーティング液を塗布した硬化性塗膜を硬化させる。紫外線の光源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、タングステンランプな

どが用いられる。電子線の照射方式としては、スキャンニング方式、カーテンビーム方式、ブロードビーム方式などが用いられ、電子線の加速電圧は、50〜300kVが適当である。

[0092] 図1は、本発明の離型紙の製造工程の一例を示す図である。図中、1は引出ロール、2はエンボスロール、3はバックアップロール、4は巻取ロール、5は硬化性塗膜付き紙、6はエンボス付き硬化性塗膜付き紙、7はエンボス付き離型紙をそれぞれ表す。また、Aはエンボス加工工程、Bは電離放射線の照射工程をそれぞれ表す。

[0093] (2) 合成皮革製造用のエンボス付き離型紙に用いる支持体

図2は本発明の合成皮革製造用離型紙の支持体を示す。

本発明の合成皮革製造用のエンボス付き離型紙の支持体11は、原紙12とその上に形成したクレーコート層13とからなる。原紙12は、230℃において3分間放置しても、JIS P8113に準拠した試験方法による引張り強さが縦方向で少なくとも10kN/m以上に維持され、かつJIS P8116に準拠した試験方法による引裂き強さが、縦、横方向共に500mN以上に維持されるような耐熱性を有する中性紙からなる。またその原紙上に形成したクレーコート層13は、JIS P8119に準拠した試験方法による平滑度100秒以上を有し、原紙のパルプ繊維による表面凹凸が吸収されるように形成されている。

[0094] よって、本発明の支持体を用いた離型紙によれば、塩化ビニル樹脂合成皮革の製造に必要な230℃の温度に耐える高い耐熱性を有し、合成皮革の製造において5回以上繰返し使用に耐え得るものである。

[0095] 原紙に使用されるパルプとしては、必要な強度と平滑性を得るために、針葉樹パルプ(N材)と広葉樹パルプ(L材)を混合したものが好適に使用できる。その場合、平滑性を高めるため、広葉樹パルプ(L材)の混合率は50〜90%が好ましい。広葉樹のパルプ(L材)の混合率が50%より低いと平滑性が低下するため好ましくない。一方90%よりも高くなると原紙の強度が低下するので好ましくない。尚、パルプ原料には填料、紙力向上剤、安定剤等を添加してもよい。

[0096] 原紙は、離型紙に十分な耐熱性を付与するために、中性紙であることが必要である。中性抄紙のサイズ剤としては、アルキルケテンダイマー(AKD)、アルケニル無水

琥珀酸、及びカチオン性ポリマーが挙げられる。それらの中でも、アルキルケテンダイマーが比較的安定であるため好ましい。なお、定着剤として硫酸バンドを用いると、200℃以上の高温下において紙の強度が著しく低下するので、硫酸バンドは用いるべきではない。

- [0097] 原紙の坪量は、離型紙製品としての強度、合成皮革加工作業性、離型紙の繰返しの使用耐久性、及びエンボス加工適性等の観点から、100〜200g/m²であることが好ましい。坪量が100g/m²よりも低いと、合成皮革の製造時にカールや波打ちが発生し易くなる。一方、坪量が200g/m²よりも高いと、エンボス加工性が悪化し、また離型紙が厚くなることによりその巻き径が大きくなって作業能率が低下する。
- [0098] 原紙の抄造は、長網多筒抄紙機、短網多筒抄紙機、円網多筒抄紙機、長網・短網コンビネーション多筒抄紙機、長網・円網コンビネーション多筒抄紙機、長網ヤンキー抄紙機等により行うことができる。
- [0099] クレーコート層は、スチレン・ブタジエンラテックス、酢酸ビニルラテックス、アクリルラテックス、澱粉、カゼイン等をバインダーとして、それにカオリン、炭酸カルシウム、タルク、シリカ、酸化チタン、水酸化アルミニウム等の無機顔料を含む塗料からなる。これらの塗料をエアナイフコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、トランスファローラーコーター、リバーシロールコーター、グラビアコーター、ダイコーター、ノッチバーコーター、キャストコーター等のコーター、または、これらを組みあわせて用いて塗工することにより形成できる。塗工量は、必要な平滑性、すなわちJIS P8119に準拠した試験方法において平滑度が100秒以上とするために、5〜40g/m²であることが好ましい。塗工量が5g/m²より少ないと必要な平滑性が得られず、一方40g/m²よりも多いとエンボスの賦型性が低下する。
- [0100] 原紙へのクレーコーティングは、抄紙工程で連続して行ってもよく、あるいは別工程で行ってもよい。また、塗料のコーティング後に、更にカレンダーロールを通すことにより表面平滑性を高めることができる。
- [0101] 本発明の支持体のより好ましい実施の形態としては、原紙が広葉樹パルプ(L材)の混合率が50〜90%の広葉樹パルプと針葉樹パルプとの混合パルプからなり、230℃において3分間放置しても、JIS P8113に準拠した測定方法による引張り強さが

、縦方向で少なくとも10kN/m以上に維持され、かつJIS P8116に準拠した測定方法による引裂き強さが、縦、横方向共に500mN以上に維持されるような耐熱性を有するように抄紙した中性紙である。このような支持体を得るためには、原紙の上に5～40g/m²の塗布量でJIS P8119に準拠した測定方法による平滑度が100秒以上を有するクレーコート層を形成するのが好ましい。このような合成皮革製造用離型紙の支持体においては、クレーコート層上に平滑な電離放射線硬化性樹脂層を形成することができる。すなわち、支持体上に設けた電離放射線硬化性樹脂層にエンボス加工を施し、その後に電離放射線を照射して硬化させた電離放射線硬化膜の表面形態は、原紙の繊維による凹凸に影響を受けない。

[0102] 図3は、本発明の合成皮革製造用離型紙の支持体11を用いて形成した合成皮革製造用離型紙を示す。

[0103] 本発明の合成皮革製造用離型紙は、支持体のクレーコート層上に未硬化の電離放射線硬化性樹脂膜を設ける工程、未硬化の電離放射線硬化性樹脂膜にエンボスを施す工程、およびエンボス工程後に、前記電離放射線硬化性樹脂膜に電離放射線を照射して硬化させる工程を経て得られる。

[0104] 本発明の合成皮革製造用エンボス付き離型紙は、塩化ビニル樹脂合成皮革の製造に必要な230℃の温度に耐える高い耐熱性を有し、合成皮革の製造工程において5回以上の繰返し使用が可能である。また、転写過程で離型紙が伸びることがないので高い転写精度で合成皮革の表皮層用ポリウレタン樹脂、ポリ塩化ビニル等に離型紙の型を転写することができる。しかも、原紙がパルプ繊維による凹凸の影響を受けないため、光沢感のある表面を有する。そのため、光沢感のある風合いを有する合成皮革を製造できる離型紙をうることができる。

[0105] 本発明の他の態様としての支持体としては、上質紙、クラフト紙、片艶クラフト紙、純白ロール紙、グラシン紙、カップ原紙などの非塗工紙の他、無機顔料塗工層を設けたアート紙、コート紙、キャストコート紙などの塗工紙、天然パルプを用いない合成紙なども用いることができる。特にPVCレザーの製造に用いる場合には、200℃以上の高温での加工に対する耐熱性が必要になるため、酸性紙よりも、中性紙を使用することが好ましい。酸性紙にはサイズ剤として硫酸バンドを定着剤としたロジン系サイズ

剤が用いられるが、中性紙には硫酸バンドを定着剤として使用しない中性ロジン系サイズ剤、アルキルケテンダイマー(AKD)、アルケニル無水琥珀酸(ASA)などの中性サイズ剤が用いられる。

[0106] また、エンボス加工において、賦型性が良好で十分な強度があり、かつ適度の平滑性を有するには、パルプは針葉樹パルプと広葉樹パルプの混合系であり、少なくとも針葉樹パルプが20%以上含まれており、坪量は $80\sim 250\text{g}/\text{m}^2$ であることが好ましい。

[0107] さらにこれらの支持体上に上記の造膜性を有する樹脂、またこれらの樹脂に無機顔料を添加したものからなる目止め層が施されていると、コーティング液の染み込みによるピンホールの発生を抑えられ、平滑性も付与されるので好ましい。

[0108] 目止め層を形成するために用いられる造膜性を有する樹脂としては、ポリビニルアルコール、アクリル樹脂、スチレンアクリル樹脂、セルロース誘導体、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、アミノアルキッド樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂などがあり、これらを混合して使用しても良い。

[0109] 添加する無機顔料としては、タルク、カオリン、シリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化亜鉛などがあり、造膜性を有する樹脂に対して通常0.5～70重量%となるように配合する。この目止め層は、 $0.5\sim 20\text{g}/\text{m}^2$ あればよく、少なすぎれば目止め効果を発揮せず、多すぎるとエンボス賦型性の妨げとなる。目止め材料の塗工は、前記した電離放射線硬化性樹脂組成物を含むコーティング液と同様の方法で行われる。

[0110] (3)エンボス付き離型紙を用いて製造した合成皮革およびその製造方法

合成皮革

上記のエンボス付き離型紙を用いて製造した合成皮革は、離型紙を剥離した側の表面のシリコン由来のケイ素存在割合が20%以下である。離型紙を剥離して合成皮革を作製すると、その得られた合成皮革表面には離型紙から移行したある程度のシリコン化合物が存在する。本発明者らは、この事実を、離型紙表面および合成皮革表面のXPS分析により確認した。すなわち、離型紙から移行したシリコン化合物の量(シリコン由来ケイ素存在割合)は、最大でも、離型紙表面のシリコン由来

ケイ素存在割合よりも小さくなることを意味するものである。本発明者らは、繰返し離型紙を用いて合成皮革を製造した場合であっても、離型紙を剥離した側の表面のシリコン由来のケイ素存在割合が20%以下となる、との知見を得たものである。

[0111] また、上記のようにして本発明の離型紙を用いて合成皮革を繰返し製造した場合であっても、その合成皮革の剥離表面のシリコン由来のケイ素存在割合が20%以下である。従って、繰返し離型紙を使用した場合であっても、離型紙の優れた剥離性が保持される。

[0112] 第一の態様の合成皮革の製造方法

本発明による第一の態様の合成皮革の製造方法は、少なくとも支持体である紙と、その紙上に設けられた電離放射線硬化膜とを備え、かつ該硬化膜上にエンボス加工が施されてなるエンボス付き離型紙を用いるものである。この離型紙については後記する。

[0113] まず、上記の離型紙のエンボス加工が施された電離放射線硬化膜上にポリウレタン樹脂組成物を塗布し、加熱乾燥して表皮層を形成する。ポリウレタン樹脂組成物としては、ポリエステル系芳香族イソシアネートウレタン、ポリエーテル系芳香族イソシアネートウレタン、ポリカーボネート系芳香族ウレタン、ポリエステル系脂肪族イソシアネートウレタン、ポリエーテル系脂肪族ウレタン、およびポリカーボネート系脂肪族イソシアネートウレタンの一液タイプを好適に使用できる。塗布したポリウレタン樹脂は、その組成にもよるが、通常、90〜140℃で加熱乾燥させる。本発明において使用される離型紙を使用することにより、150〜250℃の高温で乾燥を行った場合であっても、離型紙が変形等してしまうことはなく、合成皮革のエンボス賦型を良好にできる。このようにしてエンボス加工が施された離型紙上に、合成皮革の表皮層となるポリウレタン樹脂層が形成される。

[0114] 次に、その表皮層上に接着剤を介して基布を貼り合わせて合成皮革層を形成する。接着剤としては、一液ポリウレタン樹脂、二液硬化型ポリウレタン樹脂、メラミン樹脂等を使用できるが、強度が必要とされる場合には、二液硬化型ポリウレタン樹脂を好適に使用できる。二液硬化型ポリウレタン樹脂は、主剤としてポリエステル系、ポリエーテル系、ポリカーボネート系のプレポリマージオールに、硬化剤として芳香族系もし

くは脂肪族系のジイソシアネートの二液を使用時に混合して用いる。この混合物を反応させて接着剤として使用する。接着剤を表皮層上に塗布した後、その上に基布を貼り合わせて接着剤を乾燥固化させることにより、表皮層と基布とを貼着する。この表皮層と基布との貼り合わせは、通常、40〜70℃の熟成室内で接着剤を2〜3日反応させることにより行われる。本発明においては、表皮層と基布との貼り合わせは、熱ラミネーションやウエットラミネーションのいずれによっても行うことができるが、熱ラミネーションがより好ましい。このようにして接着剤を介して表皮層と基布とが貼着されたものが合成皮革となる。

- [0115] 次いで、この合成皮革から前記離型紙を剥離することにより、合成皮革が得られる。本発明において使用される離型紙を使用することにより、PU樹脂を表皮層とした場合でも、離型性に優れるため、繰返し離型紙を使用して合成皮革を製造できる。

[0116] 第二の態様の合成皮革の製造方法

本発明による第二の態様の合成皮革の製造方法は、上記と同様の離型紙を使用するものであって、上記離型紙のエンボス加工が施された電離放射硬化膜上にポリウレタン樹脂組成物を塗布し、加熱乾燥して表皮層を形成する。この工程については第一の態様と同様であり、説明を省略する。

- [0117] 次に、その表皮層上に湿式中間層を積層し、前記離型紙側から熱ロールにより、前記表皮層と湿式中間層とを圧着させる。このようにして、表皮層と湿式中間層とが圧着されたものが合成皮革となる。圧着は熱ロールを用いて行い、その熱ロールは、110〜190℃とすることが好ましい。ここで、湿式中間層は、一液ポリウレタン樹脂をジメチルホルムアミド(DMF)に溶解させた溶液を基布上に塗布し、これを水中に浸漬し、DMFを水に置換することによりウレタンを凝固させて得られるものである。このような工程により得られた湿式中間層には、微多孔層が形成されている。そのため、合成皮革にこの湿式中間層を含めることにより、ソフトでボリューム感のある風合を有する合成皮革を得ることができる。

- [0118] 次いで、その合成皮革となる部分(表皮層と中間合成皮革層とが圧着されたもの)を冷却した後に、離型紙を剥離することにより、合成皮革を製造できる。

[0119] 第三の態様の合成皮革の製造方法

本発明による第三の態様の合成皮革の製造方法は、上記と同様の離型紙を使用するものであって、上記離型紙のエンボス加工が施された電離放射硬化膜上に塩化ビニル樹脂組成物を塗布し、加熱乾燥して表皮層を形成する。塩化ビニル樹脂組成物としては、塩化ビニル単体、ならびに、塩化ビニルモノマーと、酢酸ビニル、エチレン、プロピレン、マレイン酸エステル等のモノマーとを共重合させた重合体等が挙げられる。塩化ビニル樹脂組成物は、上記樹脂にフタル酸エステル系可塑剤、脂肪酸エステル系可塑剤等の可塑剤を添加してペースト化し、さらにそのペーストに、酸化防止剤、安定剤、充填剤、顔料等を添加したものを使用する。

[0120] 塗布した塩化ビニル樹脂は、その組成にもよるが、通常、200〜250℃で加熱乾燥させることにより固化する。本発明において使用される離型紙を使用することにより、200〜250℃の高温で乾燥を行った場合であっても、離型紙が変形等してしまうことはなく、合成皮革のエンボス賦型を良好にできる。

[0121] 次いで、その塩化ビニル樹脂からなる表皮層上に、発泡性の塩化ビニル樹脂組成物を塗布し、加熱することにより、中間層を形成する。発泡性の塩化ビニル樹脂組成物としては、表皮層に用いたものと同様な組成物に、アゾジカーボンアミド、ジニトロソペンタメチレンテトラミン等の発泡剤を添加したものが使用できる。通常、この発泡性塩化ビニル樹脂組成物を表皮層上に塗布して、180〜250℃で加熱乾燥することにより、発泡性塩化ビニル樹脂が発泡し、中間層が形成される。

[0122] 形成された中間層上に、接着剤を介して基布を貼り合わせて合成皮革層を形成する。接着剤としては、二液硬化型のポリウレタン接着剤等を好適に使用できる。接着剤を表皮層上に塗布した後、その上に基布を貼り合わせて接着剤を乾燥固化させることにより、表皮層と基布とを貼着する。この表皮層と基布との貼り合わせ工程は、通常、40〜70℃の熟成室内で接着剤を2〜3日反応させることにより行われる。このようにして、表皮層／中間層／接着剤／基布の構成として形成されたものが合成皮革となる。

[0123] 次いで、この合成皮革から前記離型紙を剥離することにより、合成皮革が得られる。本発明において使用される離型紙を使用することにより、PVC樹脂を表皮層とした場合でも、離型性に優れるため、繰返し離型紙を使用して合成皮革を製造できる。

[0124] 第四の態様の合成皮革の製造方法

本発明による第四の態様の合成皮革の製造方法は、上記と同様の離型紙を使用するものであって、上記離型紙のエンボス加工が施された電離放射硬化膜上にポリウレタン樹脂組成物を塗布し、加熱乾燥して表皮層を形成する。この工程については第一の態様と同様であり、説明を省略する。

[0125] 次いで、そのポリウレタン樹脂からなる表皮層上に、発泡性の塩化ビニル樹脂組成物を塗布し、加熱することにより、中間層を形成する。この中間層については、上記と同様であり、説明を省略する。

[0126] 形成された中間層上に、接着剤を介して基布を貼り合わせて合成皮革層を形成する。すなわち、表皮層／中間層／接着剤／基布の構成として形成されたものが合成皮革となる。

[0127] 次いで、この合成皮革から前記離型紙を剥離することにより、合成皮革が得られる。本発明において使用される離型紙を使用することにより、PUとPVCとを組み合わせた合成皮革(セミ合皮)を製造する場合であっても、剥離性に優れるため、繰返し離型紙を使用して合成皮革を製造できる。

実施例

[0128] 次に実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

[0129] 1. 本発明の第一の態様のエンボス付き離型紙

(1) 電離放射線硬化性組成物の調整

以下の五種類の電離放射線硬化性組成物を調整した。

電離放射線硬化性組成物A

攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗及び温度計を取り付けた反応器に、酢酸エチル206.1g及びイソホロンジイソシアネートの三量体(degussa社製、VESTANAT、T1890)133.5gを仕込み、80℃に昇温して溶解させた。溶液中に空気を吹き込んだのち、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.38g、ペンタエリスリトールトリアクリレートとペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物(大阪有機化学工業社製、ビスコート300)249.3g及びジブチル錫ジラウレート0.38gを仕込んだ。80℃で5時間反応さ

せたのち酢酸エチル688.9gを添加して冷却した。得られた反応生成液は赤外吸収スペクトル分析の結果、イソシアネート基の吸収が消滅していることを確認した。反応生成液から酢酸エチルを留去したものの軟化温度は43℃であった。

[0130] 電離放射線硬化性組成物B

攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗及び温度計を取り付けた反応器にメチルエチルケトン256.67g及びイソホロンジイソシアネートの三量体110gを仕込み、80℃に昇温して溶解させた。溶液中に空気を吹き込んだのち、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.30g、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとジペンタエリスリトールペンタアクリレートの混合物(日本化薬社製、KAYARAD DPHA)381.2g、1,4-ブタンジオール21.2g及びジブチル錫ジラウレート0.30gを仕込んだ。80℃で5時間反応させたのちメチルエチルケトン939.02gを添加して冷却した。反応生成液は赤外吸収スペクトル分析の結果、イソシアネート基の吸収が消滅していることを確認した。反応生成液からメチルエチルケトン留去したものの軟化温度は42℃であった。

[0131] 電離放射線硬化性組成物C

攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗及び温度計を取り付けた反応器にメチルエチルケトン256.67g及びイソホロンジイソシアネートの三量体110gを仕込み、80℃に昇温して溶解させた。溶液中に空気を吹き込んだのち、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.20g、ペンタエリスリトールテトラアクリレートとペンタエリスリトールトリアクリレートの混合物146.65g、エポキシアクリレート(共栄社化学社製、エポキシエステル70PA)30.08g及びジブチル錫ジラウレート0.20gを仕込んだ。80℃で5時間反応させたのちメチルエチルケトン412.37gを添加して冷却した。反応生成液は赤外吸収スペクトル分析の結果、イソシアネート基の吸収が消滅していることを確認した。反応生成液からメチルエチルケトン留去したものの軟化温度は68℃であった。

[0132] 電離放射線硬化性組成物D

攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗及び温度計を取り付けた反応器にメチルエチルケトン256.67g及びイソホロンジイソシアネート(degussa社製、VESTANAT IPDI)110gを仕込み、80℃に昇温して溶解させた。溶液中に空気を吹き込んだのち、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.40g、ペンタエリスリトールテトラアクリレートとペンタ

エリスリトールトリアクリレート混合物448.53g及びジブチル錫ジラウレート0.40gを仕込んだ。80℃で5時間反応させたのちメチルエチルケトン1046.57gを添加して冷却した。反応生成液は赤外吸収スペクトル分析の結果、イソシアネート基の吸収が消滅していることを確認した。反応生成液からメチルエチルケトンを留去すると粘調な液体であり、軟化温度は測定不能であった。

[0133] 電離放射線硬化性組成物E

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとジペンタエリスリトールペンタアクリレートとの混合物(日本化薬社製、KAYARAD DPHA)をそのまま使用した。

[0134] (2) 造膜性を有する樹脂の調製

下記の三種類の造膜性を有する樹脂を調製した。

樹脂a

攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗及び温度計を取り付けた反応器にインボルニルメタクリレート30g、メチルメタクリレート65g、グリシジルメタクリレート5g、トルエン200gに溶解した溶液を加熱して、65℃に昇温した時、及び65℃に達してから2時間後にそれぞれ2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメエチルバレロニトリル)を0.5gずつ添加し、更に65℃で5時間反応して共重合体を得た。その後空気を吹き込みながら、108℃まで断続的に昇温し、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.2g、トリフェニルホスフィン0.2gを添加した後、アクリル酸を2.5g添加して5時間反応してアクリロイル基を有する造膜性を有する樹脂aを得た。

[0135] 樹脂b

攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗及び温度計を取り付けた反応器に4-ヒドロキシエチルメタクリレート5g、インボルニルメタクリレート20g、メチルメタクリレート75g、メチルエチルケトン200g、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメエチルバレロニトリル)0.5gを入れ、65℃で6時間重合を行った。その後空気を吹き込み、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.2g、ジブチル錫ジラウレート0.2gを添加した後、イソシアネート基含有アクリレート(香川ケミカル社製、VI-1)を10.7g添加した後、80℃に昇温後5時間反応して、アクリロイル基を有する造膜性を有する樹脂bを得た。

[0136] 樹脂c

メタクリル酸エステル樹脂の市販品(クラレ社製、パラペットGF)をそのまま使用した。
。

[0137] (3) シリコーン化合物の調製

下記の三種類のシリコーン化合物を調製した。

シリコーン化合物 α

攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗及び温度計を取り付けた反応器にメチルエチルケトン23.3g及びイソホロンジイソシアネート10g、ペンタエリスリールテトラアクリレートとペンタエリスリールトリアクリレートの混合物20.4g、及びジブチル錫ジラウレート0.10g、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.10gを仕込み、溶液中に空気を吹き込んだ後25℃で3時間反応後、80℃まで断続的に昇温しながら5時間反応して得られた反応物に、アルコール変性シリコーン(チッソ社製FMDA21)240.8gを添加してさらに5時間反応させたのちメチルエチルケトン609.3gを添加して冷却し、アクリロイル基とシリコーンを含有するシリコーン変性ウレタンアクリレート(シリコーン化合物 α)を得た。

[0138] シリコーン化合物 β

攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗及び温度計を取り付けた反応器に2-ヒドロキシエチルメタクリレート10g、スチレン40g、メタクリル変性シリコーン(チッソ社製FM0711)40g、ラウリルメルカプタン2gをメチルエチルケトン200gに溶解した溶液を加熱して、65℃に昇温した時、及び65℃に達してから2時間後にそれぞれ2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を0.6gずつ添加し、更に65℃で5時間反応して共重合体を得た。これにイソホロンジイソシアネート22.2gとペンタエリスリールトリアクリレートとペンタエリスリールテトラアクリレートの混合物57.1gとを25℃で3時間反応後、80℃まで断続的に昇温しながら5時間反応させて得られた付加物79.3gを添加し、80℃で5時間反応しアクリロイル基とシリコーンを有する共重合体(シリコーン化合物 β)を得た。

[0139] シリコーン化合物 γ

ポリエーテル変性シリコーンの市販品(日本ユニカー社製、SS-2803)をそのまま使用した。

[0140] (4) 支持体の予備処理

支持体として坪量 $125\text{g}/\text{m}^2$ の中性紙を用い、目止め層用の被覆材として、下記組成シリカ入りのアクリル樹脂を、バーコーターで乾燥後の塗膜厚みが $5\text{g}/\text{m}^2$ となるように塗工した。塗工後 110°C で1分乾燥した。

[0141] [アクリル樹脂]

| | |
|---------------------------------|-------|
| スチレン・アクリルエマルジョン(星光ポリマー社製、X-436) | 25重量部 |
| 水溶性アクリル樹脂(ジョンソンポリマー社製、PDX-6102) | 25重量部 |
| シリカ(富士シリシア化学社製、サイシリシア350) | 10重量部 |
| イソプロピルアルコール | 25重量部 |
| 水 | 25重量部 |

[0142] (5) コーティング液の調製

前記の電離放射線硬化性組成物Aを30重量部、造膜性を有する樹脂bを60重量部及びシリコン化合物 α を10重量部(前述重量部はいずれも固形分重量部)を混合して組成物1を調整した。該組成物の一部をサンプリングして軟化温度を測定したところ 76°C であった。

[0143] 上記と同様にして、下記表1に示す配合割合(固形分重量部)で混合することにより組成物2〜9を調整した。なお、用いた無機顔料としてはシリカ(サイシリシア350、富士シリシア化学社製)を用いた。該組成物の一部をサンプリングして軟化温度を測定した。結果を表1に併せて記す。

[表1]

| 組成物 | コーティング液（固形分量部） | | | | | | | | | | | | | コーティング 液の軟化 温度（℃） |
|-----|----------------|----|----|----|----|----|----|----|---------|----|----|------|----|-------------------------|
| | 電離放射線硬化性組成物 | | | | | 樹脂 | | | シリコン化合物 | | | 無機含量 | | |
| | A | B | C | D | E | a | b | c | α | β | γ | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 30 | — | — | — | — | — | 60 | — | — | 10 | — | — | 76 | |
| 2 | — | — | 40 | — | — | — | — | 50 | 10 | — | — | — | 87 | |
| 3 | — | 35 | — | — | — | 60 | — | — | — | — | 5 | — | 80 | |
| 4 | — | — | 80 | — | — | — | 10 | — | 10 | — | — | — | 75 | |
| 5 | 60 | — | — | — | — | 30 | — | — | — | — | 10 | — | 64 | |
| 6 | 50 | — | — | — | — | — | — | 30 | — | 10 | — | 10 | 58 | |
| 7 | — | — | — | — | 70 | — | 20 | — | 10 | — | — | — | 35 | |
| 8 | — | — | — | 40 | — | — | — | 50 | 10 | — | — | — | 40 | |
| 9 | — | — | — | — | 20 | — | — | 70 | — | — | 10 | — | 68 | |

コーティング液の軟化温度 (°C)

76
87
80
75
64
58
35
40
68

[0144] (6) 離型紙の作製

組成物1に対して、該組成物の固形分100重量部につき光重合開始剤(チバスペシヤリティーケミカルズ社製、イルガキュア907)を3重量部、希釈溶剤としてメチルエチルケトン(固形分濃度が30重量%となるように添加した。得られた混合物を目止め層を施さない中性紙に、バーコーターで塗工を行い、塗膜厚さが乾燥後約5〜10g/m²となるように塗工し、110℃で1分間加熱蒸発乾燥した。

[0145] その後、その塗膜表面にエンボス加工を施した。エンボスは、凹凸模様を有する金属エンボスロールに対して、雌型の付いたペーパーロールをバックアップロールとして加圧して行った。

[0146] このエンボスロールの特定部分(3mm×3mm)についての凹凸を、三次元表面粗さ測定機(東京精密社製サーフコム590A)で測定したところ、中心面平均粗さ(Ra)は12.99μm、十点平均値(Rz)は65.78μmであった。

[0147] この時のエンボスロール温度は120℃とし、支持体と乾燥塗膜に同時にエンボス加工を行い、乾燥塗膜面だけでなく、支持体の裏面側にまで良好な賦型を入れ、コーティング面だけでなく紙の裏側にまでも凹凸が充分賦型されていることを確認した。ついで出力120W/cmの高圧水銀灯を用い、600mj/cm²の紫外線照射を行い、塗膜を硬化させ、離型紙1を得た。

[0148] また、下記表2に示す支持体(目止め層有り、又は無しの中性紙)に、表2の一層目欄に示す各組成物を上記と同様にして塗工・乾燥した。乾燥後、さらに表2の2層目欄に示す各組成物を同様にして塗工・乾燥した。その後、上記と同様にしてエンボス加工を施した。

[0149] (7) 評価

得られた実施例の離型紙1〜6および比較例の離型紙7〜9について、エンボス賦型性、耐熱性、剥離性を測定した。

<エンボス賦型性>

エンボスロール特定部分に相当するエンボスが賦型された離型紙の凹凸を、三次元表面粗さ測定機を用いて測定し、下記の基準で評価した。

◎:Ra、Rzのいずれもエンボスロールの値に対して85%以上

○:Ra、Rzのいずれもエンボスロールの値に対して70%以上で、かついずれかは85%以上

△:Ra、Rzのいずれもエンボスロールの値に対して70%以上85%未満

×:Ra、Rzのいずれかがエンボスロールの値に対して70%未満

[0150] <PVCレザーの製造>

工程離型紙の表面に下記組成の塩化ビニルゾルをバーコーターで $100\text{g}/\text{m}^2$ 塗工し、 220°C で3分間加熱硬化してレザーシートを形成させて剥離した。

ポリ塩化ビニル(ペーストレジン) 100重量部

ジオクチルフタレート 60重量部

発泡剤(アゾジカーボンアミド) 3重量部

酸化防止剤(共同薬品社製、KF-80A-8) 3重量部

炭酸カルシウム 10重量部

[0151] <耐熱性>

上記したレザーシートを形成し、剥離する操作を5回繰り返し、離型紙の型崩れと支持体の劣化を観察し、下記の基準で評価した。

○:5回目まで賦型の崩れがまったく無い

△:賦型の崩れや表面変化が起こり、5回目までに使用できなくなる

×:賦型の崩れ、または支持体の劣化による破断で1回しかもたない

[0152] <繰返剥離性>

工程離型紙の表面に以下の配合の一液硬化型ポリウレタンをバーコーターで乾燥後 $20\text{g}/\text{m}^2$ となるように塗工し、 120°C で2分間加熱乾燥した。

[一液硬化型ポリウレタン]

主剤(大日本インキ社製、CRISVON、7367SL) 100重量部

カラー(大日本インキ社製、DAILAC、TV-COLOR) 15重量部

溶剤(メチルエチルケトン) 30重量部

溶剤(ジメチルホルムアミド) 10重量部

[0153] 引き続き、下記配合の二液硬化型ウレタン接着剤をバーコーターで乾燥後 $20\text{g}/\text{m}^2$ となるように塗工し、その上からバックスキンを貼合わせた後、 120°C で2分間接着

剤を加熱硬化し、さらに50℃で24時間熟成させPUレザーシートを形成させた。

[二液硬化型ウレタン接着剤]

| | |
|--------------------------------|--------|
| 主剤(大日本インキ社製、CRISVON、4070) | 100重量部 |
| 硬化剤(大日本インキ社製、CRISVON、NX) | 50重量部 |
| 促進剤(大日本インキ社製、CRISVON、ACCEL、HM) | 3重量部 |
| 溶剤(トルエン) | 80重量部 |
| 溶剤(酢酸エチル) | 40重量部 |

[0154] 得られたPUレザーシートに対して、引張試験機(オリエンテック社製テンシロンRTC-1310A)を用いてレザーシート15mm幅を300mm/分の速度で離型紙から180度剥離し、剥離強度を測定した。これを5回繰り返して行い、下記の基準で剥離性を評価した。

◎:5回目まで剥離強度がすべて1N未満で殆ど剥離性が変化しない

○:5回目まで剥離可能だが、やや剥離性が悪化し、剥離強度は1N以上に増加する

△:剥離性がかなり悪化し、5回目までに剥離できなくなる

×:1回目から剥離できない

結果は下記表2に示される通りであった。

[表2]

| | 離型紙の構成 | | | | 評価 | | |
|------|--------|------|-----------|------|---------|-----|----------|
| | 支持体 | 目止め層 | コーティング塗工層 | | エンボス賦型性 | 耐熱性 | (繰返し)剥離性 |
| | | | 第1層 | 第2層 | | | |
| 実施例1 | 中性紙 | 無し | 組成物1 | — | △ | △ | △ |
| 実施例2 | 中性紙 | 無し | 組成物5 | 組成物2 | ○ | △ | ○ |
| 実施例3 | 中性紙 | 無し | 組成物2 | 組成物4 | △ | ○ | ○ |
| 実施例4 | 中性紙 | 無し | 組成物6 | 組成物3 | ◎ | ○ | △ |
| 実施例5 | 中性紙 | 有り | 組成物5 | 組成物4 | ○ | ○ | ◎ |
| 実施例6 | 中性紙 | 有り | 組成物1 | 組成物5 | ○ | △ | ◎ |
| 比較例1 | 中性紙 | 有り | 組成物7 | 組成物8 | × | ○ | ○ |
| 比較例2 | 中性紙 | 有り | 組成物5 | 組成物7 | × | × | ○ |
| 比較例3 | 中性紙 | 有り | 組成物9 | 組成物6 | △ | × | △ |

[0155] 上記の表に示されるように、離型紙1〜6(実施例1〜6)においては、エンボス賦型性、耐熱性、繰返剥離性ともに良好であった。一方、離型紙7(比較例1)においては

、コーティング材料の軟化温度が低く、エンボス賦型性不良であった。また、離型紙8(比較例2)においては、エンボス賦型性が不良である。さらに、離型紙9(比較例3)においては、コーティング材料の軟化温度は高いものの、耐熱性が不良であった。

[0156] 2. 本発明の他の態様の製造方法により得られた合成皮革

上記の電離放射線硬化性組成物Aを30重量部、造膜性を有する樹脂bを60重量部及びシリコン化合物 β を10重量部(前述重量部はいずれも固形分重量部)を混合して組成物10を調製した。該組成物の一部をサンプリングして軟化温度を測定したところ76℃であった。

[0157] 上記と同様にして、電離放射線硬化性組成物Cを80重量部、造膜性を有する樹脂bを10重量部及びシリコン化合物 α を10重量部(前述重量部はいずれも固形分重量部)を混合して組成物11を調整した。該組成物の一部をサンプリングして軟化温度を測定したところ75℃であった。

[0158] <離型紙の作製>

組成物10に対して、該組成物の固形分100重量部につき光重合開始剤(チバスペシャリティケミカルズ社製、イルガキュア907)を3重量部、希釈溶剤としてメチルエチルケトン(固形分濃度が30重量%となるように添加した。得られた混合物を目止め層を施さない中性紙に、バーコーターで塗工を行い、塗膜厚さが乾燥後約5〜10 g/m²となるように塗工し、110℃で1分間加熱蒸発乾燥した。

[0159] 次に、組成物11の固形分100重量部につき光重合開始剤(チバスペシャリティケミカルズ社製、イルガキュア907)を3重量部、希釈溶剤としてメチルエチルケトン(固形分濃度が30重量%となるように添加した。得られた混合物を上記の組成物10からなる塗膜上に、上記と同様にして塗工し、加熱蒸発乾燥した。

[0160] その後、その塗膜表面にエンボス加工を施した。エンボスは、凹凸模様を有する金属エンボスロールに対して、雌型の付いたペーパーロールをバックアップロールとして加圧して行った。

[0161] この時のエンボスロール温度は120℃とし、支持体と乾燥塗膜に同時にエンボス加工を行い、乾燥塗膜面だけでなく、支持体の裏面側にまで良好な賦型を入れ、コーティング面だけでなく紙の裏側にまでも凹凸が充分賦型されていることを確認した。

ついで出力120W/cmの高圧水銀灯を用い、600mj/cm²の紫外線照射を行い、塗膜を硬化させ、離型紙を得た。

[0162] 実施例7(第一の態様の合成皮革の製造方法)

表皮層形成用の塗工液として、下記の各成分を混合し、プロペラミキサーで十分に攪拌して、エステル系ポリウレタン樹脂組成物の混合物を調製した。

＜エステル系ポリウレタン溶液の組成＞

エステル系ポリウレタン樹脂

(大日本インキ化学工業(株)社製 クリスボンNB-637N) 100重量部

カラー

(大日本インキ化学工業(株)社製 ダイラックTV-COLOR) 15重量部

メチルエチルケトン 20重量部

ジメチルホルムアミド 10重量部

[0163] 調整したエステル系ポリウレタン溶液を上記で得られた離型紙上に乾燥厚み20 μ mになるようにナイフコーターにて塗布し、100℃で2分間熱風乾燥し、ポリウレタン表皮層を形成した。次いでポリウレタン表皮層上に接着剤層として、下記組成の二液硬化型ポリエステル系ポリウレタン接着剤1を乾燥厚みが40 μ になるようにナイフコーターで塗布し、メリヤス布を貼り合わせた。

[0164] <接着剤1の組成>

主剤 二液硬化型エステル系ポリウレタン樹脂

(大日本インキ化学工業(株)社製クリスボン4070) 100重量部

硬化剤 二液硬化型ウレタン樹脂用硬化剤

(大日本インキ化学工業(株)社製 クリスボンNX) 13重量部

促進剤 二液硬化型ウレタン樹脂用硬化促進剤

(大日本インキ化学工業(株)社製 クリスボン アクセルHM) 3重量部

溶剤 メチルエチルケトン 30重量部

この貼り合わせた物を100℃で5分間熱風乾燥し、更に48時間熟成して接着剤を反応固化させ離型紙を剥離することにより乾式PU合皮を作製した。

[0165] 実施例8(第二の態様の合成皮革の製造方法)

表皮層形成用の塗工液として、下記の各成分を混合し、プロペラミキサーで十分に攪拌して、エステル系ポリウレタン樹脂組成物の混合物を調製した。

＜エステル系ポリウレタン溶液の組成＞

エステル系ポリウレタン樹脂

(大日本インキ化学工業(株)社製 クリスボンNB-637N) 100重量部

カラー

(大日本インキ化学工業(株)社製 ダイラックTV-COLOR) 15重量部

メチルエチルケトン 20重量部

ジメチルホルムアミド 10重量部

調整したエステル系ポリウレタン溶液を上記で得られた離型紙上に乾燥厚み20 μ になるようにナイフコーターにて塗布し、100℃で2分間熱風乾燥し、ポリウレタン表皮層を形成した。

[0166] 次に、中間層形成用の湿式合成皮革中間層を準備した。湿式合成皮革中間層を形成するための樹脂として、下記の各成分を混合し、プロペラミキサーで十分に攪拌して、エステル系ポリウレタン樹脂組成物の混合物を調製した。

[0167] ＜湿式合成皮革中間層形成用塗工液＞

ポリウレタン樹脂

(大日本インキ化学工業(株)社製 クリスボンNB-637N) 100重量部

カラー

(大日本インキ化学工業(株)社製 ダイラックTV-COLOR) 1重量部

製膜助剤

(大日本インキ化学工業(株)社製 クリスボン アセスターSD-7) 160重量部

ジメチルホルムアミド 10重量部

[0168] 上記塗工液を、2.4番手の綿100%ループヤーン(タム糸)からなる基布上に、ナイフコーターにて、700g/m²となるように塗布し、その後、30℃に調製した凝固液(10%ジメチルホルムアミド水溶液)中に5分間浸漬することにより製膜し、次いで、ジメチルホルムアミドが完全に抽出されるまで15分間、60℃の温水中で洗浄を行った。その後、マングローブを用いて水分を除去し、120℃のオーブン内で乾燥させる。

ことにより、湿式合成皮革中間層を得た。

- [0169] 得られた湿式合成皮革中間層と上記の表皮層とを、熱ラミネーション機を用いて180°C、4kg/m²ニップ圧条件下で熱ロールにより熱圧着を行った。次いで、冷却ロールおよび送風ゾーンを通過させた後、離型紙を剥離することにより、湿式ポリウレタン合成皮革を作製した。

[0170] 実施例9(第三の態様の合成皮革の製造方法)

表皮層形成用の塗工液として、下記の各成分を混合し、プロペラミキサーで十分に攪拌して、ポリ塩化ビニル樹脂組成物の混合物(ゾル液状混合物)を調製した。

<PVC樹脂組成物>

| | |
|------------------------------|-------|
| エマルジョン重合ポリ塩化ビニル樹脂(平均重合度1000) | |
| (ZEST PX-QHP 新第一塩ビ社製) | 20重量部 |
| 可塑剤 ジオクチルフタレート(DOT) | 80重量部 |
| 安定剤 バリウム-亜鉛系複合安定剤 | |
| (アデガスタブLF-54、旭電化社製) | 3重量部 |
| 充填剤 炭酸カルシウム | 5重量部 |
| 顔料 酸化チタン | 3重量部 |

上記のゾル状混合物を、上記で得られた離型紙上に乾燥厚み300 μmになるようにドクターナイフ法にて塗布し、150°Cで90秒間と、195°Cで3分30秒間熱風乾燥し、PVC表皮層を形成した。

- [0171] 次いで、得られたPVC表皮層上にメリヤス布を貼り合わせ、離型紙を剥離することにより、PVC合成皮革を作製した。

[0172] 実施例10(第四の態様の合成皮革の製造方法)

表皮層形成用の塗工液として、下記の各成分を混合し、プロペラミキサーで十分に攪拌して、エステル系ポリウレタン樹脂組成物の混合物を調製した。

<エステル系ポリウレタン溶液の組成>

| | |
|--------------------------------|--------|
| エステル系ポリウレタン樹脂 | |
| (大日本インキ化学工業(株)社製 クリスボンNB-637N) | 100重量部 |
| カラー | |

(大日本インキ化学工業(株)社製 ダイラックTV-COLOR) 15重量部

メチルエチルケトン 20重量部

ジメチルホルムアミド 10重量部

調整したエステル系ポリウレタン溶液を上記で得られた離型紙上に乾燥厚み20 μ mになるようにナイフコーターにて塗布し、100℃で2分間熱風乾燥し、ポリウレタン表皮層を形成した。

[0173] 次いで、発泡PVC層形成用塗工液として、下記の各成分を混合し、プロペラミキサーで十分に攪拌して、発泡性PVC塗工液を調製した。

<発泡性PVC塗工液の組成>

エマルジョン重合ポリ塩化ビニル樹脂(エポキシ基含有モノマーを共重合したものであって、平均重合度1500)

(ZEST PF-821 新第一塩ビ社製) 20重量部

可塑剤 ジオクチルフタレート(DOT) 80重量部

発泡剤 アゾジカーボンアミド(ADCA) 3重量部

安定剤 バリウム-亜鉛系複合安定剤

(アデガスタブLF-54、旭電化社製) 3重量部

充填剤 炭酸カルシウム 5重量部

顔料 酸化チタン 3重量部

上記の発泡性PVC塗工液を、上記で得られたポリウレタン表皮層上に乾燥厚み300 μ mになるようにドクターナイフ法にて塗布し、150℃で90秒間と、195℃で3分30秒間熱風乾燥し、発泡PVC層を形成した。

[0174] 次いで、得られた発泡PVC層上にメリヤス布を貼り合わせ、離型紙を剥離することにより、セミ合成皮革を作製した。

<評価>

上記と同様にして、同一の離型紙を用いて各合成皮革の作製を5回繰返し、離型紙の型くずれ、支持体の劣化、および、離型紙の剥離性について評価を行った。

離型紙の型くずれは、以下の基準により評価を行った。

○:5回作製した後も、エンボス賦型の崩れが全くない

△:エンボス賦型の崩れや離型紙表面の変化が生じ、繰返し5回は使用できない
 ×:エンボス賦型の崩れや支持体の劣化による破断が生じ、1回しか使用できない

[0175] また、離型紙の剥離性については、引張り試験機(オリエンテック社製テンシロンR TC-1310A)を用いて合成皮革15mm幅を300mm/分の速度で離型紙から180℃剥離し、剥離強度を測定した。同様の離型紙を用いて、5回繰返し上記実施例と同様にして合成皮革を製造し、合成皮革と離型紙とを剥離する際の剥離性についても測定した。

◎:5回繰返し後も、剥離強度が1N未満で、ほとんど剥離性に変化がない

○:5回繰返して離型紙を使用できるが、やや剥離性が悪化し、剥離強度も1N以上となる

△:5回繰返して離型紙を使用すると、離型性がかなり悪化し、5回目までに剥離ができなくなる

×:1回目から離型紙を剥離できない

[0176] 結果は下記表3に示される通りであった。

[表3]

| | 離型紙の状態 | | 剥離性 |
|--------|-----------|--------|-----|
| | エンボス賦型の崩れ | 支持体の変化 | |
| 実施例 7 | ○ | 変化無し | ◎ |
| 実施例 8 | ○ | 変化無し | ◎ |
| 実施例 9 | ○ | 変化無し | ◎ |
| 実施例 10 | ○ | 変化無し | ◎ |

[0177] 3. 本発明の他の態様のエンボス付き離型紙

実施例11

合成皮革の表皮層となる樹脂について、下記に示す物質を計量混合しエステル系ポリウレタン溶液を調整した。

[0178] <エステル系ポリウレタン溶液の組成>

エステル系ポリウレタン樹脂

(大日本インキ化学工業(株)社製 クリスボンNB-637N) 100重量部

カラー

(大日本インキ化学工業(株)社製 ダイラックTV-COLOR) 15重量部

メチルエチルケトン 20重量部

ジメチルホルムアミド 10重量部

調整したエステル系ポリウレタン溶液を実施例7で用いた離型紙上に、乾燥厚み20 μm になるようにナイフコーターにて塗布し、100°Cで2分間熱風乾燥し、ポリウレタン表皮層を形成した。次いでポリウレタン表皮層上に接着剤層として、下記組成の二液硬化型ポリエステル系ポリウレタン接着剤1を乾燥厚みが40 μm になるようにナイフコーターで塗布し、メリヤス布を貼り合わせた。

[0179] <接着剤1の組成>

主剤 二液硬化型エステル系ポリウレタン樹脂

(大日本インキ化学工業(株)社製 クリスボン4070) 100重量部

硬化剤 二液硬化型ウレタン樹脂用硬化剤

(大日本インキ化学工業(株)社製 クリスボンNX) 13重量部

促進剤 二液硬化型ウレタン樹脂用硬化促進剤

(大日本インキ化学工業(株)社製 クリスボン アクセルHM) 3重量部

溶剤 メチルエチルケトン 30重量部

この貼り合わせた物を100°Cで5分間熱風乾燥し、更に48時間熟成して接着剤を反応固化した。その後、繰返し使用による離型紙の使用適性を評価する為、離型紙と剥離させ乾式PU合皮を製造する際、離型紙と合皮の(1)剥離強度、(2)剥離後の離型紙表面と合皮側表面のシリコーンの存在割合を測定した。なお、この操作を5回行い、繰返し使用による変化を確認した。

[0180] 実施例12

実施例11における接着剤1の調整を下記の通りとした以外は、実施例11と同様にして合皮の製造及び評価を行った。

<接着剤2の組成>

主剤 二液反応型エステル系ポリウレタン樹脂

(大日本インキ化学工業(株)社製 クリスボンTA-265) 100重量部

硬化剤 二液硬化型ウレタン樹脂用硬化剤

(大日本インキ化学工業(株)社製 クリスボンNX) 13重量部

促進剤 二液硬化型ウレタン樹脂用硬化促進剤

(大日本インキ化学工業(株)社製 クリスボン アクセルHM) 3重量部

溶剤 トルエン／酢酸エチル(1／1) 25重量部

[0181] 実施例13

実施例11における接着剤1の調整を下記の通りとした以外は、実施例11と同様にして合皮の製造及び評価を実施した。

<接着剤3の組成>

主剤 二液硬化型エステル系ポリウレタン樹脂

(大日本インキ化学工業(株)社製 クリスボンTA-205) 100重量部

硬化剤 二液硬化型ウレタン樹脂用硬化剤

(大日本インキ化学工業(株)社製 クリスボンNX) 13重量部

促進剤 二液硬化型ウレタン樹脂用硬化促進剤

(大日本インキ化学工業(株)社製 クリスボン アクセルHM) 3重量部

溶剤 トルエン／酢酸エチル(1／1) 30重量部

<繰返し剥離性>

製造した合成皮革と離型紙とを剥離する際の剥離性について、引張り試験機(オリエンテック社製テンシロンRTC-1310A)を用いて合成皮革15mm幅を300mm／分の速度で離型紙から180℃剥離し、剥離強度を測定した。同様の離型紙を用いて、繰返し上記実施例と同様にして合成皮革を製造し、合成皮革と離型紙とを剥離する際の剥離性についても測定した。結果は下記表1に示される通りであった。

[表4]

| | 繰返し剥離強度[g f / 15 mm幅] | | | | |
|-------|-----------------------|-----|-----|-----|-----|
| | 1回目 | 2回目 | 3回目 | 4回目 | 5回目 |
| 実施例11 | 10 | 7 | 17 | 28 | 45 |
| 実施例12 | 18 | 7 | 13 | 30 | 25 |
| 実施例13 | 15 | 5 | 15 | 24 | 35 |

[0182] <シリコーン由来ケイ素存在割合>

合成皮革を製造する前の離型紙および、その離型紙を用いて上記のようにして製造した合成皮革のシリコーン由来ケイ素存在割合を測定した。測定は、以下のように

して行った。

[0183] 先ず、表面分析装置として、X線光電子分光分析装置(XPS、装置名:ESCALAB 220i-XL(Thermo VG Scientific社製))を用い、離型紙および合成皮革を、任意の位置で1cm角に切出し、ステージにセットし真空引きを行い、前処理を行った。

[0184] 使用X線としては、非単色化Al-K α 線を用い(出力300W)、光電子取り込み角度:90度で試料をセットし、離型紙および合皮それぞれのケイ素表面分析を行い、表面に存在するシリコン由来ケイ素存在量を測定した。なお、測定結果のバックグラウンドの処理条件はShirley法により行った。また、上記と同様に、同様の離型紙を用いて、繰返し上記実施例と同様にして合成皮革を製造し、合成皮革と離型紙とを剥離し、それぞれのケイ素存在量を測定した。結果は下記表5に示される通りであった。

[表5]

| | 測定部位 | シリコン由来ケイ素存在割合[%] | | | | |
|-------|------|------------------|------|------|-----|-----|
| | | 評価前 | 1回目 | 2回目 | 3回目 | 4回目 |
| 実施例11 | 離型紙 | 19.7 | 11.8 | 10.8 | 8.4 | 6.3 |
| | 合成皮革 | — | 11.0 | 9.9 | 8.0 | 5.9 |
| 実施例12 | 離型紙 | 19.7 | 14.3 | 12.5 | 8.9 | 6.2 |
| | 合成皮革 | — | 14.0 | 11.6 | 7.9 | 6.0 |
| 実施例13 | 離型紙 | 19.7 | 12.3 | 10.9 | 9.8 | 7.3 |
| | 合成皮革 | — | 11.9 | 10.1 | 9.1 | 7.0 |

[0185] 4. 本発明の支持体

実施例14

L材80%:N材20%でL材とN材を混合した漂白クラフトパルプを含むパルプスラリーに中性サイズ剤としてアルキルケテンダイマーをパルプ量に対して0.1%添加した。そのスラリーを、長網・短網コンビネーション多筒抄紙機を用いて、坪量140g/m²の原紙を抄紙した。その後、抄紙工程に連続して前記原紙上にエアナイフコーターにより9g/m²のクレーコート層を形成し、更に、カレンダーロールを通して平滑性を付与してクレーコート層を有する原紙を作製した。

[0186] 上記のようにして作製したクレーコート層を有する原紙について、JIS P8119に準拠した測定方法により表面平滑度の測定(東洋精機社製デジタルバック平滑度測定機を使用)を行った。またJIS P8113に準拠した試験方法による引張り強さ測定(オ

リエンテック社製テンシロンRTC-1310Aを使用)と、JIS P8116に準拠した試験方法による引裂き強さ測定(テスター産業社製エレメントルフ引裂き試験機を使用)を下記条件にて行った。

条件(1):常温(23℃、50%RH)下で測定条件

条件(2):230℃に3分間放置後に測定(オーブン装置:MUFFLE FURANCE FP-31、ヤマト科学社製)

結果は下記表6に示される通りであった。

[0187] 表6の結果からも明らかなように、平滑度は153.8秒であり、また、引張り強さ及び引裂き強さに関しては、条件(2)においても、縦方向の引張り強さ(kN/m)は13.4 kN/mと10kN/m以上あり、引裂き強さ(mN)は縦方向627mN、横方向627mNと縦方向、横方向共に500mN以上であった。

[0188] 上記のようにして作製したクレーコート層を有する原紙にコーティング液を塗布して、塗工基材を作製した。コーティング液は、紫外線硬化性樹脂(上記実施例1で用いた組成物1を使用)に反応開始剤(チバスペシャリティケミカルズ社製 イルガキュア907)を樹脂固定分に対して重量比3%加え、それらをメチルエチルケトンに溶解させたものを用いた。そのコーティング液を、リバースコーターを用いて溶剤蒸発乾燥後の重量で10g/m²となるようにクレーコート層上に塗工し、溶剤を蒸発乾燥させて紫外線硬化性樹脂層を有する塗工基材を作製した。

[0189] 上記の塗工基材を鏡面仕上げしたカレンダーロール(由利ロール社製)に通して、カレンダーロールの鏡面を紫外線硬化性樹脂層の面に転写させて転写性を調べた。具体的には110℃のカレンダーロールの面が塗工基材の紫外線硬化性樹脂面に接触するようにし、且つ圧胴とカレンダーロールとの間に線圧100kN/mを加えて転写を行い、その後、転写面に高圧水銀灯ランプ(出力120W/cm)を用いて600mJ/cm²の紫外線照射を行い、紫外線硬化性樹脂を固化させた。

[0190] このようにして得られた評価基材について、転写面の60° 鏡面光沢度(Gs(60°))をデジタル変角光沢計(スガ試験機社製)を用いて測定し、転写性を評価した。

[0191] 結果は下記表7に示される通りであった。表7の結果からも明らかなように、Gs(60°)は74%であり、転写性は良好であることが分かった。なお、転写性の評価は以下

の基準でおこなった。

$G_s(60^\circ) \geq 80\%$:特に良好(◎)

$80\% > G_s(60^\circ) \geq 70\%$:良好(○)

$70\% > G_s(60^\circ) \geq 60\%$:劣る(△)

$60\% > G_s(60^\circ)$:特に劣り使用不可(×)

[0192] また、上記の評価基材を用いて繰り返しポリ塩化ビニル合成皮革の製造テストを行い同一基材での使用回数を調べて耐熱性の評価を行った。評価基準は以下の通りとした。

評価基材が破断せずに5回以上の使用が可能であったもの:耐熱性良好(○)

評価基材が5回未満で破断したもの:耐熱性劣る(×)

結果は表7に示される通りであった。結果からも明らかなように、上記の評価基材は、5回以上の使用に耐え得るような良好な耐熱性を有するものであった。

[0193] 実施例15

L材80%:N材20%でL材とN材とを混合した漂白クラフトパルプを含むパルプスラリーに中性サイズ剤としてアルキルケテンダイマーをパルプ量に対して0.1%添加した。そのスラリーを、長網・短網コンビネーション多筒抄紙機を用いて、坪量140g/m²の原紙を抄紙した。その後、抄紙工程に連続して前記原紙上にブレードコーターとエアナイフコーターにより18g/m²のクレーコート層を形成し、更に、カレンダーロールを通して平滑性を付与してクレーコート層を有する原紙を作製した。

[0194] 上記のようにして作製したクレーコート層を有する原紙について、実施例14と同様にして評価を行った。

[0195] 結果は表6に示される通りであった。表6の結果からも明らかなように、平滑度は462.3秒と高く、また、引張り強さ及び引裂き強さに関しては、条件(2)においても、縦方向の引張り強さ(kN/m)は12.8kN/mと10kN/m以上あり、引裂き強さ(mN)は縦方向638mN、横方向578mNと縦方向、横方向共に500mN以上であった。

[0196] 上記のようにして作製したクレーコート層を有する原紙を用いて、実施例14と同様にして、評価基材を形成した。

[0197] 得られた評価基材において実施例14と同様にして転写面の60°鏡面光沢度($G_s(60^\circ)$)を測定した。

0°))の測定と転写性、および耐熱性の評価を行った。

[0198] 結果は表7に示される通りであった。結果からも明らかなように、Gs(60°)は83%であり、転写性は良好であることが分かった。また、評価基材、5回以上の使用に耐え得るような良好な耐熱性を有するものであった。

[0199] 比較例4

L材80%:N材20%でL材とN材とを混合した漂白クラフトパルプを含むパルプスラリーに中性サイズ剤としてアルキルケテンダイマーをパルプ量に対して0.1%添加した。そのスラリーを、長網・短網コンビネーション多筒抄紙機を用いて坪量140g/m²の原紙を抄紙し、クレーコート層のない原紙を作製した。

[0200] 上記のようにして作製したクレーコート層のない原紙について、実施例14と同様にして、表面平滑度、引張り強さ、引裂き強さの各測定を行った。

[0201] 結果は下記表6に示される通りであった。表6の結果からも明らかなように、平滑度は77.2秒と低く、また、引張り強さ及び引裂き強さに関しては、条件(2)においても、縦方向の引張り強さ(kN/m)は14.0kN/mと10kN/m以上あり、引裂き強さ(mN)は縦方向655mN、横方向605mNと縦方向、横方向共に500mN以上であった。

[0202] 上記のようにして作製したクレーコート層のない原紙を用いて、実施例14と同様にして評価基材を作製した。

[0203] 得られた評価基材について、実施例14と同様にして転写面の60° 鏡面光沢度(Gs(60°))の測定と転写性、および耐熱性の評価を行った。

[0204] 結果は表7に示される通りであった。結果からも明らかなように、Gs(60°)は52%と低く、転写性は特に劣り使用不可であることが分かった。

[0205] 比較例5

L材80%:N材20%でL材とN材とを混合した漂白クラフトパルプを含むパルプスラリーにロジン系サイズ剤と定着剤として硫酸バンドを添加した。そのスラリーを、長網・短網コンビネーション多筒抄紙機を用いて坪量140g/m²の原紙を抄紙した。その後、抄紙工程に連続して前記原紙上にエアナイフコーターにより9g/m²のクレーコート層を形成し、更に、カレンダーロールを通して平滑性を付与してクレーコート層を

有する原紙を作製した。

[0206] 上記のようにして作製したクレーコート層を有する原紙について、実施例14と同様にして評価を行った。

[0207] 結果は表6に示される通りであった。表6の結果からも明らかなように、平滑度は77.2秒と低く、また、引張り強さ及び引裂き強さに関しては、条件(2)において、縦方向の引張り強さ(kN/m)は4.2kN/mと10kN/mより下であり、引裂き強さ(mN)は縦方向158mN、横方向125mNと縦方向、横方向共に500mNより下であった。

[0208] 上記のようにして作製したクレーコート層を有する原紙を用いて、実施例14と同様にして、評価基材を形成した。

[0209] 得られた評価基材において実施例14と同様にして転写面の60° 鏡面光沢度(Gs(60°))の測定と転写性、および耐熱性の評価を行った。

[0210] 結果は表7に示される通りであった。結果からも明らかなように、Gs(60°)は73%と高く、転写性は良好であるが、二回目の転写で破断がおこり耐熱性がなく実用的価値が低いことが分かった。

[表6]

| | 平滑度 (秒) | 条件 | 引張り強さ (kN/m) | | 引裂き強さ (mN) | |
|---------|------------|-----|--------------|-----|------------|------|
| | | | 縦方向 | 横方向 | 縦方向 | 横方向 |
| 実施例 1 4 | 153.8 | (1) | 13.4 | 7.9 | 1400 | 1315 |
| | | (2) | 13.2 | 7.7 | 627 | 627 |
| 実施例 1 5 | 462.8 | (1) | 13.0 | 7.3 | 1250 | 1177 |
| | | (2) | 12.8 | 7.0 | 638 | 578 |
| 比較例 4 | 77.2 | (1) | 14.1 | 8.0 | 1470 | 1424 |
| | | (2) | 14.0 | 7.7 | 655 | 605 |
| 比較例 5 | 150.1 | (1) | 13.7 | 7.7 | 1382 | 1305 |
| | | (2) | 4.2 | 2.6 | 158 | 125 |

[0211] [表7]

| | 転写性 | | 耐熱性 | |
|---------|---------------|----|-------|----|
| | G s (6 0 °) | 評価 | 使用回数 | 評価 |
| 実施例 1 4 | 7 4 % | ○ | 5 回以上 | ○ |
| 実施例 1 5 | 8 3 % | ◎ | 5 回以上 | ○ |
| 比較例 4 | 5 2 % | × | 5 回以上 | ○ |
| 比較例 5 | 7 3 % | ○ | 1 回 | × |

請求の範囲

- [1] 少なくとも支持体である紙と、その紙上に設けられた電離放射線硬化膜とを備え、かつ該硬化膜上にエンボス加工が施されてなる合成皮革製造用のエンボス付き離型紙であって、
- 前記電離放射線硬化膜が、
- イソシアネート化合物と、(メタ)アクリロイル基を有し且つイソシアネート化合物と反応し得る(メタ)アクリル化合物とからなる反応生成物、または
- イソシアネート化合物と、(メタ)アクリロイル基を有し且つイソシアネート化合物と反応し得る(メタ)アクリル化合物と、(メタ)アクリロイル基を有さず且つイソシアネート基と反応し得る化合物とからなる反応生成物、
- を含んでなる、軟化点が40℃以上の電離放射線硬化性組成物を少なくとも含んでなるコーティング液を電離放射線の照射により硬化させたものである、ことを特徴とする、合成皮革製造用のエンボス付き離型紙。
- [2] 前記電離放射線硬化膜が、造膜性を有する樹脂を1〜70重量%更に含んでなる、請求項1に記載のエンボス付き離型紙。
- [3] 前記電離放射線硬化膜が、シリコン化合物を0.5〜20重量%更に含んでなる請求項1又は2に記載のエンボス付き離型紙。
- [4] 前記支持体の表面に無機顔料及び造膜性を有する樹脂から成る目止め層が施されている、請求項1〜3のいずれか一項に記載のエンボス付き離型紙。
- [5] 前記電離放射線硬化膜が、少なくとも二層以上の構成からなる、請求項1〜4のいずれか一項に記載のエンボス付き離型紙。
- [6] 二層以上の構成からなる前記電離放射線硬化膜において、少なくとも一層以上に無機顔料が0.5〜50重量%含まれてなる、請求項5に記載のエンボス付き離型紙。
- [7] 二層以上の構成からなる前記電離放射線硬化膜において、支持体側に配置される最下層に無機顔料が0.5〜50重量%含まれてなる、請求項5または6に記載のエンボス付き離型紙。
- [8] 二層以上の構成からなる前記電離放射線硬化膜において、少なくとも一層以上にシリコン化合物が0.5〜20重量%含まれてなる、請求項5〜7のいずれか一項に

記載のエンボス付き離型紙。

- [9] 二層以上の構成からなる前記電離放射線硬化膜において、支持体側とは反対側に配置される最上層にシリコン化合物が0.5〜20重量%含まれてなる、請求項5〜8のいずれか一項に記載のエンボス付き離型紙。
- [10] 二層以上の構成からなる前記電離放射線硬化膜において、
支持体側に配置される最下層に無機顔料が0.5〜50重量%含まれてなり、
支持体側とは反対側に配置される最上層にシリコン化合物が0.5〜20重量%含まれてなる、請求項5〜9のいずれか一項に記載のエンボス付き離型紙。
- [11] 二層以上の構成からなる前記電離放射線硬化膜において、
支持体側に配置される最下層に無機顔料が0.5〜50重量%含まれてなり、
各層にシリコン化合物が0.5〜20重量%含まれてなる、請求項5〜9のいずれか一項に記載のエンボス付き離型紙。
- [12] 前記支持体である紙が中性紙である、請求項1〜11のいずれか一項に記載のエンボス付き離型紙。
- [13] 支持体である紙にエンボス加工が施されてなる、請求項1〜12のいずれか一項に記載のエンボス付き離型紙。
- [14] 前記電離放射線硬化膜表面の、シリコン由来のケイ素存在割合が5〜30%であり、離型紙を使用して合成皮革を製造する工程を5回繰返したときの、前記電離放射線硬化膜表面のシリコン由来のケイ素存在割合が5%以上である、請求項3に記載のエンボス付き離型紙。
- [15] 請求項1〜14のいずれか一項に記載のエンボス付き離型紙を製造する方法であつて、コーティング液を、乾燥後の塗工量が $1\sim 40\text{g}/\text{m}^2$ となるように支持体表面に塗工して塗膜を形成する工程、
前記塗膜の溶剤を蒸発乾燥させる工程、
前記乾燥塗膜に、または前記支持体と乾燥塗膜とを同時に、エンボス加工を施す工程、前記塗膜に電離放射線を照射して、電離放射線硬化膜を形成する工程、を含んでなり、
前記コーティング液が、

イソシアネート化合物と、(メタ)アクリロイル基を有し且つイソシアネート化合物と反応し得る(メタ)アクリル化合物とからなる反応生成物、または

イソシアネート化合物と、(メタ)アクリロイル基を有し且つイソシアネート化合物と反応し得る(メタ)アクリル化合物と、(メタ)アクリロイル基を有さず且つイソシアネート基と反応し得る化合物とからなる反応生成物、

を含んでなる、軟化点が40℃以上の電離放射線硬化性組成物を少なくとも含んでなり、

コーティング液中の固形分100重量部に対して、10〜1000重量部の溶剤で希釈されたものである、ことを特徴とする、エンボス付き離型紙の製造方法。

- [16] 請求項1〜14に記載のエンボス付き離型紙を用いた合成皮革の製造方法であつて、

前記エンボス加工が施された電離放射硬化膜上にポリウレタン樹脂組成物を塗布し、加熱乾燥して表皮層を形成する工程、

前記表皮層上に、接着剤を介して基布を貼り合わせて、合成皮革層を形成する工程、および

前記合成皮革層から前記離型紙を剥離する工程、
を含んでなることを特徴とする、方法。

- [17] 前記接着剤が、二液硬化型ポリウレタン樹脂である、請求項16に記載の方法。

- [18] 前記基布の貼り合わせ工程が、前記表皮層上に接着剤を塗布し乾燥させた後、その接着剤上に熱ラミネーションにより基布を貼り合わせるものである、請求項16に記載の方法。

- [19] 請求項1〜14に記載のエンボス付き離型紙を用いた合成皮革の製造方法であつて、

前記エンボス加工が施された電離放射硬化膜上にポリウレタン樹脂組成物を塗布し、加熱乾燥して表皮層を形成する工程、

前記表皮層上に湿式中間層を積層し、前記離型紙側から熱ロールにより、前記表皮層と湿式中間層とを圧着して、合成皮革層を形成する工程、および

前記合成皮革層を冷却後に、前記離型紙を剥離する工程、

を含んでなることを特徴とする、方法。

- [20] 請求項1〜14に記載のエンボス付き離型紙を用いた合成皮革の製造方法であつて、

前記エンボス加工が施された電離放射硬化膜上に塩化ビニル樹脂組成物を塗布し、加熱乾燥して表皮層を形成する工程、

前記表皮層上に、発泡性の塩化ビニル樹脂組成物を塗布し、加熱して、中間層を形成する工程、

前記中間層上に接着剤を介して基布を貼り合わせて、合成皮革層を形成する工程、および

前記合成皮革層から前記離型紙を剥離する工程、

を含んでなることを特徴とする、方法。

- [21] 請求項1〜14に記載のエンボス付き離型紙を用いた合成皮革の製造方法であつて、

前記エンボス加工が施された電離放射硬化膜上にポリウレタン樹脂組成物を塗布し、加熱乾燥して表皮層を形成する工程、

前記表皮層上に、発泡性の塩化ビニル樹脂組成物を塗布し、加熱して、中間層を形成する工程、

前記中間層上に接着剤を介して基布を貼り合わせて、合成皮革層を形成する工程、および

前記合成皮革層から前記離型紙を剥離する工程、

を含んでなることを特徴とする、方法。

- [22] 請求項1〜14に記載のエンボス付き離型紙を用いた合成皮革の製造方法であつて、

前記エンボス加工が施された電離放射硬化膜上にポリウレタン樹脂組成物を塗布し、加熱乾燥して表皮層を形成する工程、

前記表皮層上に、発泡性の塩化ビニル樹脂組成物を塗布し、加熱して、中間層を形成する工程、

前記中間層上に接着剤を介して基布を貼り合わせて、合成皮革層を形成する工程

、および

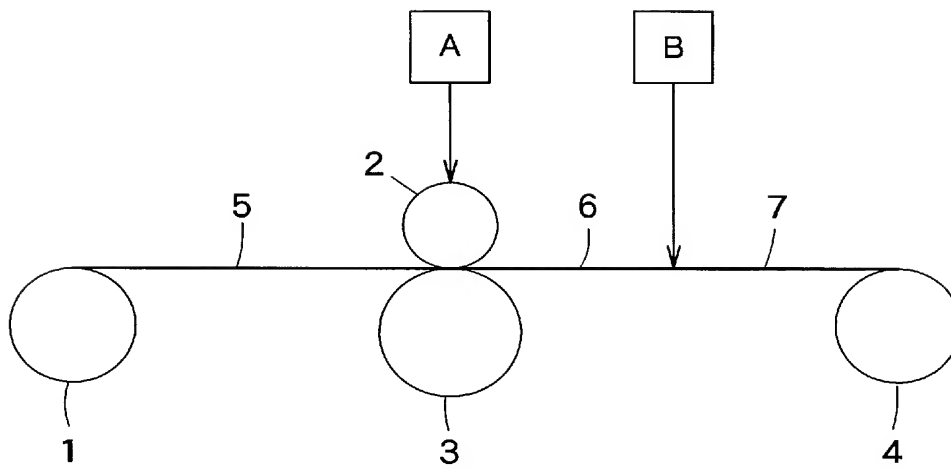
前記合成皮革層から前記離型紙を剥離する工程、
を含んでなることを特徴とする、方法。

- [23] 請求項14に記載のエンボス付き離型紙を用いて製造された合成皮革であって、離型紙を剥離して得られた合成皮革の剥離表面の、シリコン由来のケイ素存在割合が20%以下であることを特徴とする、合成皮革。
- [24] 前記離型紙が、複数回使用されたものである、請求項23に記載の合成皮革。
- [25] 請求項17〜22のいずれか一項に記載の方法により得られた合成皮革。
- [26] 片面にクレーコート層を有する原紙からなる、合成皮革製造用エンボス付き離型紙に使用される支持体であって、
前記原紙が、230℃において3分間放置後のJIS P8113に準拠した測定方法による引張り強さが、少なくとも縦方向で10kN/m以上に維持され、かつ、230℃において3分間放置後のJIS P8116に準拠した測定方法による引裂き強さが、縦、横方向共に500mN以上に維持されるような耐熱性を有し、かつ
前記クレーコート層が、JIS P8119に準拠した測定方法による平滑度100秒以上を有し、前記原紙のパルプ繊維による表面凹凸が吸収されるように形成されてなる、ことを特徴とする、支持体。
- [27] 前記原紙が、広葉樹パルプと針葉樹パルプとの混合パルプを用いて抄紙されたものであり、前記混合パルプ中に広葉樹パルプが50〜90%含まれてなる、請求項26に記載の支持体。
- [28] 前記原紙が、アルキルケテンダイマーでサイズした中性紙である、請求項25または27に記載の支持体。
- [29] 前記原紙が、100〜200g/m²の坪量を有する、請求項26〜28のいずれか一項に記載の支持体。
- [30] 前記クレーコート層が、5〜40g/m²の塗工量を有する、請求項26〜29のいずれか一項に記載の支持体。
- [31] 請求項26〜30のいずれか一項に記載の合成皮革製造用エンボス付き離型紙の支持体を用いた離型紙を製造する方法であって、

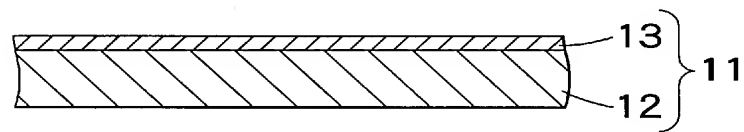
支持体のクレーコート層上に未硬化の電離放射線硬化性樹脂膜を設ける工程、
未硬化の電離放射線硬化性樹脂膜にエンボスを施す工程、および
エンボス工程後に、前記電離放射線硬化性樹脂膜に電離放射線を照射して硬化
させる工程、
を含んでなることを特徴とする、合成皮革製造用エンボス付き離型紙の製造方法。

[32] 請求項31に記載の方法により製造された合成皮革製造用エンボス付き離型紙。

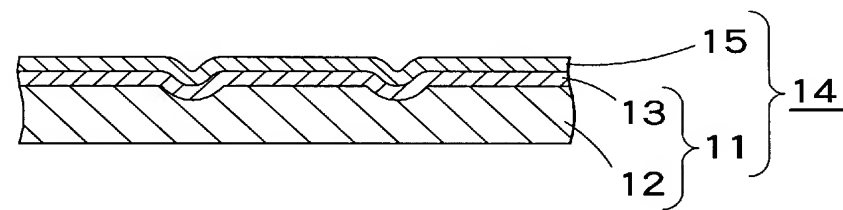
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019356

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B32B27/00, 27/10, 27/30, 27/40, D06N3/00, D21H27/00//C09D4/02, 5/00, 183/04, 201/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B32B27/00, 27/10, 27/30, 27/40, D06N3/00, D21H27/00//C09D4/02, 5/00, 183/04, 201/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP 2002-361815 A (Dai Nippon Toryo Co., Ltd.), 18 December, 2002 (18.12.02), Full text (Family: none) | 1-32 |
| A | JP 2001-293817 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 23 October, 2001 (23.10.01), Full text (Family: none) | 1-32 |
| A | JP 2001-164476 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 19 June, 2001 (19.06.01), Full text (Family: none) | 1-32 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
19 May, 2005 (19.05.05)

Date of mailing of the international search report
07 June, 2005 (17.06.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019356

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP 5-269931 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 19 October, 1993 (19.10.93), Full text (Family: none) | 1-32 |
| A | JP 5-261867 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 12 October, 1993 (12.10.93), Full text (Family: none) | 1-32 |
| A | JP 5-254061 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 05 October, 1993 (05.10.93), Full text (Family: none) | 1-32 |
| A | JP 58-144187 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 27 August, 1983 (27.08.83), Full text (Family: none) | 1-32 |

| | | |
|--|---|------------------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ B32B27/00, 27/10, 27/30, 27/40, D06N3/00, D21H27/00 // C09D4/02, 5/00, 183/04, 201/00 | | |
| B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ B32B27/00, 27/10, 27/30, 27/40, D06N3/00, D21H27/00 // C09D4/02, 5/00, 183/04, 201/00 | | |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年 | | |
| 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | J P 2002-361815 A (大日本印刷株式会社) 2002. 12. 18, 全文 (ファミリーなし) | 1-32 |
| A | J P 2001-293817 A (大日本印刷株式会社) 2001. 10. 23, 全文 (ファミリーなし) | 1-32 |
| A | J P 2001-164476 A (大日本印刷株式会社) 2001. 06. 19, 全文 (ファミリーなし) | 1-32 |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | |
| * 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献 | | |
| 国際調査を完了した日 19.05.2005 | 国際調査報告の発送日 07.6.2005 | |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官 (権限のある職員) 佐野 健治 電話番号 03-3581-1101 内線 3474 | 4S 7722 |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | J P 5 - 2 6 9 9 3 1 A (三菱製紙株式会社) 1 9 9 3 . 1 0 . 1 9 , 全文 (ファミリーなし) | 1 - 3 2 |
| A | J P 5 - 2 6 1 8 6 7 A (三菱製紙株式会社) 1 9 9 3 . 1 0 . 1 2 , 全文 (ファミリーなし) | 1 - 3 2 |
| A | J P 5 - 2 5 4 0 6 1 A (三菱製紙株式会社) 1 9 9 3 . 1 0 . 0 5 , 全文 (ファミリーなし) | 1 - 3 2 |
| A | J P 5 8 - 1 4 4 1 8 7 A (大日本印刷株式会社) 1 9 8 3 . 0 8 . 2 7 , 全文 (ファミリーなし) | 1 - 3 2 |